

JULIANO DE ANDRADE

**ESTUDO DO MECANISMO DA CARGA PULSADA EM ELETRODOS PLANOS DE
Pb E EM ELETRODOS POROSOS DE BATERIAS CHUMBO ÁCIDO**

**Dissertação apresentada como
requisito parcial à obtenção do grau
de Mestre pelo Programa de Pós
Graduação em Engenharia, Área de
Concentração: Engenharia e Ciências
dos Materiais. Setor de Tecnologia da
Universidade Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Patrício R.
Impinnisi**

CURITIBA

2005

**A todos aqueles que amo, pois são a
coisa mais importante que tenho.**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio, incentivo e principalmente pelo exemplo de honestidade e responsabilidade.

Ao LACTEC, pelo apoio financeiro, equipamentos, laboratórios, instalações e recursos sem os quais a realização deste trabalho seria inviável.

Ao Prof. Dr. Patrício Rodolfo Impinnisi pela sua competência e pelo seu comprometimento com a realização deste trabalho; por ser um exemplo de profissionalismo e humanidade.

Ao Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine, pelos conhecimentos transmitidos; pela sua capacidade intelectual, cultural e humana e pela sua inspiradora paixão pelo trabalho.

A Dr Liliane Maria Magalhães de Souza, quem, além de ter um papel muito importante no resultado desta dissertação também me serve de modelo por ser uma pessoa de princípios e se manter fiel a eles.

Aos professores Garcia, Haroldo, Vitoldo, pelas preciosas contribuições e por serem amigos, além de mestres.

Aos colegas Petterson, Daniel, Brixel, Fabio, Emanuelle, Alexandra, Camila, Koppe, Karla, Berton, Heloísa, Orlando, Giseli, pela companhia nos momentos acadêmicos e pela agradável presença nos momentos de descontração.

À todos aqueles que, por um lapso, esqueci de mencionar e que foram importantes para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA.....	6
2.1 TRANSPORTE DE MASSA EM REAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	6
2.2 MICROESTRUTURA DA PLACA NEGATIVA DURANTE O PROCESSO DE CARGA.....	12
2.3 MODELO DO SÍTIO DE REAÇÃO DE RECARGA DA PLACA NEGATIVA.....	15
2.4 CARGA RÁPIDA.....	18
2.5 CARGA PULSADA.....	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 ESTUDO DA DIFUSÃO DO ÍON Pb^{2+} EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	35
3.2 CRESCIMENTO E REDUÇÃO DE UM FILME DE $PbSO_4$ SOBRE UM ELETRODO PLANO DE CHUMBO.....	36
3.3 ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA CARGA PULSADA DE PLACAS POROSAS DE BATERIAS CHUMBO ÁCIDO.....	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1 ESTUDO DA DIFUSÃO DO ÍON Pb^{2+} EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	43
4.1.1 <i>Determinação da composição da solução de trabalho</i>	45
4.1.2 <i>Tempo de transição para a redução do íon chumbo (II) – Equação de Sand</i>	48
4.1.3 <i>Determinação do off time</i>	52
4.2 REDUÇÃO DO $PbSO_4$ CRESCIDO SOBRE ELETRODO DE CHUMBO PLANO.....	55
4.3 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DA CARGA PULSADA NA EFICIÊNCIA DA RECARGA DE PLACAS POROSAS DE BATERIAS COMERCIAIS.....	63
4.3.1 <i>Placas negativas</i>	63
4.3.2 <i>Placas positivas</i>	70
5 CONCLUSÕES.....	76
6 TRABALHOS FUTUROS.....	79
7 BIBLIOGRAFIA.....	80

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Exemplo de algoritmo de uma carga pulsada, $t_{on} = 100$ ms, $t_{off} = 200$ ms e $I = 2,7$ A.	4
FIGURA 2	Balanço de cargas para um sistema de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 0,001 M, $Cu(NH_3)_4^+$ 0,001 M, Cl^- 0,003 M, e NH_3 0,1 M.	7
FIGURA 3	Transporte de massa em um experimento eletroquímico com eletrólito suporte.	8
FIGURA 4	Potencial e corrente em função do tempo para baixas correntes (esquerda), t_1 é o instante de tempo onde é aplicado o <i>step</i> galvanostático. A direita, o perfil de concentração após atingir o estado estacionário.	9
FIGURA 5	Potencial e corrente vs tempo para altas correntes (esquerda), t_1 é o instante de tempo onde é aplicado o <i>step</i> galvanostático. Perfil de concentração após atingir o estado estacionário (direita).	10
FIGURA 6	Desenho esquemático de um poro de uma placa negativa durante a carga.	13
FIGURA 7	(a) Ilustração esquemática de cristais de sulfato de chumbo depositados sobre chumbo. (b) Variação no tamanho do cristal de sulfato de chumbo durante a redução. (c) Modelo para o local da reação. (d) Perfil de concentração na interface chumbo sulfato de chumbo.	14
FIGURA 8	Modelo para a superfície de um poro numa placa negativa no fim de descarga e início da carga.	16
FIGURA 9	Representação esquemática de como ocorre a redução dos íons Pb^{2+} através do filme contínuo não disrupto de sulfato de chumbo.	17
FIGURA 10	Medida de IR utilizando um pulso de corrente.	21
FIGURA 11	Desenho retirado de [31]. (a) Representação esquemática do eletrodo positivo com dois coletores, distâncias em mm. (b) Célula eletroquímica utilizada no mesmo trabalho.	25
FIGURA 12	Curva de $\exp(19,2E_P)$ vs $t^{1/2}$ para circuito aberto após uma carga potencioestática. Trabalho de Guo et al [27].	33

FIGURA 13	Típico transiente E vs t para um <i>step</i> galvanostático aplicado num eletrodo plano de chumbo em solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M, NaNO_3 1,0 M e HNO_3 pH = 1,0. $i_c = 1,45 \text{ mA/cm}^2$ (catódica). As medidas idênticas permitiram ter uma idéia da reprodutibilidade dos resultados obtidos.	35
FIGURA 14	Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nas medidas de eficiência da carga pulsada em placas porosas. Vista frontal.	37
FIGURA 15	Exemplo da determinação da eficiência de uma carga pulsada	38
FIGURA 16	Aspecto de uma placa negativa após 3 ciclos de carga pulsada (mais 8 ciclos com carga convencional em 18 h para estabilização da capacidade.	39
FIGURA 17	Exemplo de como o MBT5-05-16 faz a aquisição de dados durante os pulsos. A curva em azul é a corrente durante um pulso e seu valor é lido no eixo da direita, enquanto que a curva em preto é a tensão da bateria e seu valor é lido no eixo da esquerda.	40
FIGURA 18	Exemplo de aquisição de dados do MBT5-05-16 durante uma carga completa. Uma aquisição a cada 2 minutos. Ampliação de um pulso isolado no detalhe.	41
FIGURA 19	Curvas de E vs t para um <i>step</i> galvanostático ($i_{\text{redução}} = -0,75 \text{ mA/cm}^2$) sobre o eletrodo de chumbo (99,999%) imerso em solução de H_2SO_4 4,6 M. Eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M, área geométrica do eletrodo $0,69 \text{ cm}^2$.	43
FIGURA 20	Variação de E vs t para cargas galvanostáticas aplicadas ao eletrodo plano de chumbo puro, para diferentes valores de pH da solução mãe ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M e NaNO_3 1,0 M) sendo que o pH foi variado com ácido nítrico. $i_{\text{redução}} = 1,45 \text{ mA/cm}^2$, área geométrica do eletrodo $0,69 \text{ cm}^2$, eletrodo de referência calomelano saturado (SCE).	44
FIGURA 21	Diagrama de Pourbaix para chumbo em água.	45

FIGURA 22	Curva de potencial em função do tempo para uma galvanostática aplicada sobre um eletrodo plano de chumbo solução $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e HNO_3 . A curva preta obtida em uma solução sem a adição de NaNO_3 e a curva em vermelho obtida em uma solução com 1,0 M NaNO_3 .	46
FIGURA 23	Transiente de potencial típico para um salto galvanostático catódico. Eletrodo de chumbo puro (99,999%), numa solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,01 M), NaNO_3 (1,0 M) e HNO_3 (pH 1,05). Área geométrica do eletrodo 0,69 cm^2 .	48
FIGURA 24	Gráfico utilizado para a determinação do ponto (tempo) de transição. Na mesma figura são apresentadas as curvas de E vs t e também de dE/dt vs t. Eletrodo de chumbo puro (99,999%), numa solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,01 M), NaNO_3 (1,0M) e HNO_3 (pH1,05). Área geométrica do eletrodo 0,69 cm^2 , $i_{\text{redução}} = 1,45 \text{ mA/cm}^2$.	48
FIGURA 25	Tempos de transição vs intensidade de corrente. Os valores medidos experimentalmente são os pontos em preto, enquanto que aqueles em vermelho foram calculados pela equação de Sand. Eletrodo de chumbo puro (99,999%), numa solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,01 M), NaNO_3 (1,0 M) e HNO_3 (pH1,05). Área geométrica do eletrodo 0,69 cm^2 .	49
FIGURA 26	Regressão linear do gráfico i vs $\tau^{-1/2}$, para o τ medido experimentalmente.	50
FIGURA 27	Variação do potencial do eletrodo durante o <i>off time</i> em função do tempo. O sistema experimental utilizado foi o mesmo que o da Fig. 26. $i_{\text{carga}} = -2,02 \text{ mA/cm}^2$.	52
FIGURA 28	Figura 29. Curva de potencial vs tempo para o experimento de carga/descarga em eletrodo de chumbo puro com área geométrica de 0,69 cm^2 . Densidades de corrente de i_d e i_c de 1,5 mAcm^{-2} . Solução: 4,6 M H_2SO_4 ; Eletrodo de referência de $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/4,6\text{M H}_2\text{SO}_4$; Detalhe dos três primeiros ciclos.	54
FIGURA 29	Quantidade de carga que passou durante a carga e a descarga (até os respectivos potenciais de corte) na ciclagem do eletrodo. Eletrodo de chumbo com área geométrica de 0,69 cm^2 . Densidades de corrente i_d e i_{ch} de 1,45 mAcm^{-2} . Solução: 4,6 M H_2SO_4 ; Eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/4,6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.	55

FIGURA 30	Primeira carga dos ciclos mostrados na Fig. 29. $i_c = -1,5$ mA/cm ² . Solução: 4,6 M H ₂ SO ₄ ; Eletrodo de referência Hg/HgSO ₄ /4,6 M H ₂ SO ₄ .	56
FIGURA 31	Carga com corrente constante do eletrodo plano de Pb/PbSO ₄ após ciclagem; $i_c = -1,5$ mA/cm ² . Solução: 4,6 M H ₂ SO ₄ ; Eletrodo de referência Hg/HgSO ₄ /4,6M H ₂ SO ₄ .	57
FIGURA 32	Carga com corrente pulsada do eletrodo plano de Pb/PbSO ₄ após a ciclagem descrita na Fig. 27. Solução: 4,6 M H ₂ SO ₄ ; Eletrodo de referência Hg/HgSO ₄ /4,6 M H ₂ SO ₄ .	58
FIGURA 33	Evolução do potencial da placa durante o início da carga (galvanostática) e também durante o <i>off time</i> de um pulso de redução do filme contínuo não disrupto de PbSO ₄ (2º patamar).	59
FIGURA 34	Detalhe do primeiro patamar de potencial visto na Fig. 32. Redução do Pb ²⁺ dissolvido entre o filme disrupto.	60
FIGURA 35	Primeiro patamar em detalhe para a carga com corrente pulsada do eletrodo plano de Pb/PbSO ₄ , retirado da Fig. 33.	60
FIGURA 36	Detalhe de alguns pulsos no segundo patamar da carga com corrente pulsada. Retirado da Fig. 32.	61
FIGURA 37	Exemplo da resposta de potencial a um pulso galvanostático de carga em uma placa porosa negativa em ácido sulfúrico	62
FIGURA 38	Exemplo de uma curva de potencial vs SOC para a carga de um eletrodo negativo poroso. Salientando as diferentes regiões observáveis do pulso. $t_{on} = 100$ ms, $t_{off} = 50$ ms, $I = 2C_{20}$.	63
FIGURA 39	Curvas de potencial em função do SOC para carga pulsada de placas negativas. Para a curva da direita (a) $I = 2 C_{20}$ e $t_{on} = 100$ ms e $t_{off} = 200$ ms. Para a curva da esquerda (b) $I = 2 C_{20}$ e $t_{on} = 100$ ms e $t_{off} = 500$ ms.	65
FIGURA 40	E em função do SOC para uma carga pulsada de um eletrodo negativo em ácido sulfúrico 4,6 M. $t_{on} = 100$ ms, $t_{off} = 500$ ms e $I = 2 C_{20}$.	66
FIGURA 41	Eficiência da carga pulsada em função do valor de <i>off time</i> para eletrodos porosos negativos em ácido sulfúrico 4,6 M. $I_c = 2 C_{20}$ e $t_{on} = 100$ ms.	67
FIGURA 42	Exemplo de uma curva de potencial vs SOC para a carga de um eletrodo positivo poroso. Salientando as diferentes regiões observáveis do pulso. $t_{on} = 50$ ms, $t_{off} = 75$ ms, $I = 2C_{20}$. Eficiência da carga pulsada igual a 0,88.	69

FIGURA 43	a) Exemplo de uma curva de potencial vs SOC para a carga de um eletrodo positivo poroso. Salientando as diferentes regiões observáveis do pulso. $t_{on} = 50 \text{ ms}$, $t_{off} = 25 \text{ ms}$, $I = 2C_{20}$. b) Idem, porém $t_{on} = 50 \text{ ms}$, $t_{off} = 100 \text{ ms}$, $I = 2C_{20}$.	70
FIGURA 44	Eficiência de recarga pulsada para diferentes valores de <i>off time</i> e dois valores de <i>on time</i> . Resultados obtidos para recarga de placas porosas de cerca de 1,4 Ah em ácido sulfúrico 4,6 M.	71
FIGURA 45	Eficiência de recarga pulsada para diferentes valores da razão entre <i>off time</i> e <i>on time</i> . Resultados obtidos para recarga de placas porosas de cerca de 1,4Ah em ácido sulfúrico 4,6M.	72

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

D_j	Coeficiente de difusão da espécie j
∇C_j	Gradiente de concentração da espécie j
z_j	Carga elétrica da espécie j.
$\nabla \phi_j$	Gradiente de potencial elétrico
CC	Corrente constante
SOC	Estado de carga (State Of Charge)
ms	Milissegundos
min	Minuto
Ah	Ampères hora (unidade de carga)
cm	Centímetro
mm	milímetro
M	Molar (mol/L)
A	Ampére ou área
V	Volts
i	Densidade de corrente (mA/cm ²)
i_c	Densidade de corrente de carga
i_d	Densidade de corrente de descarga
SCE	Eletrodo saturado de calomelano
E	Potencial elétrico
t	Tempo
τ	Tempo de transição
q_c	Densidade de carga de carga (mC/cm ²)
R	Resistência elétrica
EV	Veículo elétrico (<i>electric vehicle</i>)
HEV	Veículo híbrido, utiliza tanto motor elétrico quanto a combustão interna (<i>hybrid electric vehicle</i>).
VRLA	Baterias reguladas por válvula ou livres de manutenção (<i>valve regulated lead acid</i>).
CC	Corrente constante
CV	Tensão constante (<i>constant voltage</i>)
C_i	Capacidade de descarga da placa ou bateria dada em um regime de descarga de i horas.

RESUMO

Inicialmente foi estudada a difusão do íon Pb^{2+} em solução aquosa de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 e HNO_3 , através de saltos galvanostáticos catódicos em eletrodos planos. Foi determinado que o tempo de transição para a reação de redução do Pb^{2+} se relaciona com a densidade de corrente pela conhecida equação de *Sand*. A seguir foi estudada a redução do PbSO_4 em H_2SO_4 sobre eletrodos de Pb planos, utilizando corrente constante e pulsada. Os transientes obtidos, de potencial contra tempo, sugerem que a redução do PbSO_4 tem duas etapas distintas. A primeira seria a redução dos íons Pb^{2+} dissociados na solução e a segunda, que se soma à primeira, a redução de um filme contínuo de PbSO_4 . Esses resultados foram explicados com base em um modelo que considera o filme de sulfato de chumbo sobre o chumbo como sendo composto de duas camadas: um filme contínuo não disrupto sobre a superfície do chumbo e um filme disrupto, formado por cristais fragmentados sobre o filme contínuo. Para o caso das placas porosas, a carga pulsada mostrou a influência do aumento da concentração de ácido sulfúrico no interior dos poros, no processo de carga. Foi verificada a influência dos períodos de repouso (*off time*) na eficiência da carga pulsada e foram obtidas cargas com até 95% de eficiência em três horas para placas negativas e de 97% de eficiência, em duas horas e meia, para placas positivas.

Palavras chave: Bateria chumbo ácido; Carga pulsada; Modelo para carga.

ABSTRACT

The aim of this work is to begin a study of the pulsed charge of lead acid batteries. Firstly it had been studied the diffusion of Pb^{2+} ions on a planar Pb electrode in a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 and HNO_3 solution. It was obtained a Sand like relationship between the transition time of the Pb^{2+} reduction reaction and the current density. Then it has been studied the pulsed charge on planar lead electrodes and on negative plates from commercial batteries as well. For the planar Pb electrode, the potential time transients obtained suggested that the reduction of the PbSO_4 layer happens in two steps. First the reduction of Pb^{2+} ions dissolved on the solution, then the reduction of a continuous layer of PbSO_4 that covers the electrode surface. The model used to interpret these results considers the PbSO_4 layer formed by two films. The first, continuous and not disrupted, covering the lead surface, and the other (over the first one) consisted of broken crystal, called disrupted film. For the porous electrodes the pulsed charge helped to verify the influence of the increase of the sulfuric acid concentration within the pores. It had been studied the influence of the rest periods (off times) on the pulsed charge efficiency and it had been possible to recharge negative plates in three hours with charges of 95% of efficiency. And the positive porous plates could be recharged with 97% of efficiency in two and a half hours.

Key words: Lead acid batteries; Pulsed charge; Negative electrode; Charge model.

1 INTRODUÇÃO

A sociedade moderna tem como um dos seus principais pilares a utilização da energia para satisfazer suas necessidades. Dentre as diversas formas de energia, a energia elétrica é uma das mais convenientes para seu manuseio em geral. Ela permite transportar a energia cinética de uma queda d'água para iluminar uma casa, por exemplo. Neste contexto, o uso de acumuladores de energia é imprescindível para a manutenção da nossa forma de vida atual. Eles permitem que esta energia seja gerada em um dado momento e/ou local e possa ser utilizada em um outro momento ou situação. Para se ter uma idéia da importância dos acumuladores basta lembrar que praticamente todos os veículos automotores que conhecemos fazem uso de acumuladores de energia, ou como fonte efetiva de energia (veículos elétricos) ou para a ignição de motores a combustão interna. Somente nos Estados Unidos, existem mais de 200 milhões de carros e caminhões sendo que este número cresce em uma taxa de 2% ao ano [1]. Se forem considerados os outros tipos de veículos, como motos, ônibus, barcos, equipamentos de construção, etc. e outros tipos de dispositivos que utilizam acumuladores, como celulares, relógios, controles remotos, etc. e expandir a análise para todo o planeta, é possível então ter uma noção da magnitude da nossa dependência destes sistemas.

Por outro lado, nos últimos anos, a necessidade do deslocamento da matriz energética, das fontes tradicionais, baseadas nos hidrocarbonetos, para as denominadas fontes renováveis, passou de uma perspectiva de longo prazo para uma realidade que já está sendo discutida no dia a dia do planejamento energético da maioria dos países. E nesta área os acumuladores de energia têm um papel vital. O uso de fontes de energia renováveis, por exemplo, células fotovoltaicas, está sempre relacionadas com o uso de banco de baterias, isso porque o momento de geração da energia elétrica nem sempre coincide com o da sua necessidade de uso. O mesmo acontece com a energia eólica.

Os constantes cortes de energia das redes elétricas também propiciam um nicho interessante para o uso de acumuladores de energia, que são utilizados como *no-breaks*. Existem alguns casos na indústria onde determinados equipamentos são alimentados diretamente por baterias, isso ocorre quando estes equipamentos não podem de maneira nenhuma estar sujeitos a paradas devido a cortes na rede de

fornecimento de energia. Por exemplo, nas próprias usinas geradoras de energia elétrica as bombas que fazem a injeção de óleo nos mancais das turbinas são energizadas por um banco de baterias.

Muitos outros exemplos podem ser citados, onde fica claro que os acumuladores de energia são uma componente vital e imprescindível na sociedade atual para o normal funcionamento do sistema de fornecimento de energia.

Doravante a análise se restringirá aos veículos automotores, por serem o objeto principal de utilização dos acumuladores como as baterias de chumbo ácido, tema central desta dissertação.

Os problemas que atualmente giram em torno da utilização dos combustíveis fósseis tradicionais, como por exemplo, alto preço, poluição atmosférica, escasseamento etc, sugerem que num futuro próximo, tenham de ser encontradas alternativas para o seu uso. No caso dos automóveis movidos a gasolina e diesel poder-se-ia optar por um combustível alternativo, tal como etanol, metanol, biodiesel, GLP ou gás natural. Porém, seria necessário que houvesse uma considerável evolução nas tecnologias que envolvem a utilização destes tipos de combustíveis para que eles possam concorrer com os tradicionais. Um estudo sobre tecnologias de propulsão para automóveis, abrangendo diversas possibilidades (incluindo combustíveis alternativos e motores elétricos) [2] apontou que os mais prováveis substitutos para os atuais veículos de combustão interna (movidos a gasolina e diesel) seriam veículos movidos a gás natural e veículos híbridos (os HEV, veículos com motores elétricos e a combustão).

No segundo semestre de 2003 o governo dos Estados Unidos anunciou um investimento de 1,7 milhão de dólares em pesquisas para produzir um veículo mais econômico e que diminuísse a quantidade de poluição emitida. Os principais concorrentes que apareceram para receber o subsídio foram um modelo de carro elétrico movido a célula a combustível e um híbrido, cujo motor elétrico era mantido por um conjunto de baterias. A primeira opção produzia simplesmente água como emissão e a segunda liberava aproximadamente a metade da quantidade de CO₂ que um carro convencional [3]. Quando foram considerados, tanto o processo de geração de H₂ para alimentar a célula a combustível quanto a geração de energia elétrica para recarregar as baterias, não houve muita diferença na conclusão de qual o veículo polui menos ou é mais econômico. Sendo ainda que o HEV com baterias possui uma tecnologia bem mais conhecida que o veículo com célula a combustível.

Um outro estudo [4], comparando apenas veículos elétricos, um movidos a célula a combustível e outro mantido por baterias (ou seja, apenas veículos com emissão zero), concluiu que o EV com baterias tem um custo muito mais baixo (comparando veículos de mesma performance) que o veículo com célula a combustível. Cabe salientar que este trabalho considerou o reabastecimento dos veículos apenas com eletricidade, no caso da célula a combustível a geração de H_2 feita apenas por eletrólise da água. O mesmo estudo ainda apresentou que numa conclusão mais pessimista, onde estejam disponíveis apenas fontes renováveis de energia elétrica, a vantagem do veículo com baterias é ainda maior.

Os tipos de baterias que concorrem com bateria chumbo ácido evoluíram consideravelmente durante os últimos anos, principalmente melhorando sua performance e diminuindo seus custos (que, juntamente com a reciclabilidade, é a principal vantagem da bateria chumbo ácido sobre suas concorrentes). Mas ainda assim a viabilidade econômica, em larga escala, dos veículos elétricos, sejam eles EV ou HEV, passa pela utilização de baterias de chumbo ácido.

Mas para que este tipo de bateria possa ser utilizada nos motores elétricos de automóveis, algumas barreiras tecnológicas ainda tem que ser vencidas, como, por exemplo, trabalhar em estado parcial de carga, aumentar a sua confiabilidade contra falhas, aceitar elevadas correntes de carga e de descarga, aumentar a sua densidade de energia, entre outras. E ainda que todos estes objetivos sejam atingidos, resta a necessidade de que a bateria seja recarregada rapidamente.

A partir desta premissa, é de extrema importância, no curto e médio prazo, desenvolver ainda mais a tecnologia atual destes dispositivos para atender as novas demandas, o que está sendo feito a passos acelerados. Entre outros aspectos, decorrentes das novas demandas e do novo mercado, se destaca o problema da recarga destes acumuladores.

A recarga eficiente de baterias em curtos intervalos de tempo é uma necessidade objetiva, alvo de estudos a vários anos [5,6]. Os estudos realizados testaram cargas compostas por múltiplos passos de corrente constante e/ou tensão constante e/ou corrente pulsada. Os trabalhos apresentam resultados muito promissores, por exemplo, baterias ventiladas totalmente recarregadas em até duas horas (quando os métodos convencionais precisam de mais de 10 horas), sendo que 80% da carga, retirada da bateria durante a descarga prévia, pode ser devolvida em, aproximadamente, vinte minutos [7,8]. Mas ainda é necessário mais. O alvo é

recarregar completamente em menos de 15 minutos.

Tendo em vista todo este cenário, o presente trabalho se dedicou ao estudo do processo de carga rápida, denominado carga pulsada, em eletrodos planos de chumbo e em placas de baterias chumbo ácido comerciais. A carga pulsada se caracteriza pela utilização de um determinado perfil (algoritmo) de pulso de corrente elétrica que se repete no tempo. E este perfil, por sua vez, é caracterizado por três parâmetros: *on time*, que é o tempo de passagem de corrente (t_{on}), *off time*, que é o tempo em circuito aberto (t_{off}) e intensidade da corrente, como pode ser visto na Fig. 1.

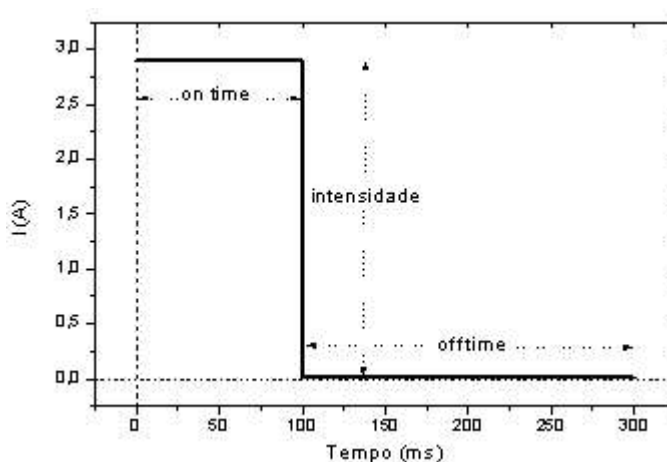


Figura 1 - Exemplo de algoritmo de uma carga pulsada, $t_{on} = 100$ ms, $t_{off} = 200$ ms e $I = 2,7$ A.

Este trabalho é apresentado da seguinte forma: inicialmente será feita uma revisão de alguns conceitos sobre transporte de massa em sistemas eletroquímicos, isso pois o modelo para explicação da carga pulsada se baseia na difusão de espécies em solução. Em seguida serão apresentados alguns modelos de recarga da placa negativa vistos na literatura e também aquele utilizado para explicar a carga pulsada. A revisão bibliográfica sobre a carga pulsada está dividida em carga rápida de forma geral e carga pulsada em particular. Isso porque o surgimento da carga pulsada vem de uma evolução dos processos de carga rápida. O próximo item é a descrição dos métodos experimentais empregados. Como foram feitas medidas em eletrodos planos e placas porosas, este item também está subdividido. Em seguida são feitas as análises dos resultados obtidos. Os quais estão divididos em: estudo sobre a difusão do íon Pb^{2+} em solução aquosa (eletrodo plano), carga

pulsada de eletrodos planos de Pb/PbSO_4 em ácido sulfúrico e influência dos parâmetros da carga pulsada na eficiência da recarga de placas porosas retiradas de baterias comerciais. E, após as conclusões obtidas, a proposição de novos trabalhos, que servirão para esclarecer dúvidas levantadas durante a realização desta dissertação.

2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

2.1 TRANSPORTE DE MASSA EM REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Como será visto no item 2.3, o modelo proposto neste trabalho para interpretar a carga pulsada nas placas negativas leva em consideração a difusão dos íons Pb^{2+} na solução de ácido sulfúrico. E no item 4.1 as análises feitas a respeito da redução do íon chumbo (II) sobre eletrodo plano de chumbo em solução aquosa se baseiam também na difusão deste íon. Por isso, será feita, neste momento, uma introdução aos fenômenos de transporte de massa nos sistemas eletroquímicos.

Em um sistema eletroquímico o transporte de matéria ocorre de três formas. Migração, convecção e difusão. O primeiro fenômeno é devido à existência de um campo elétrico no interior da solução, os íons e suas camadas de solvatação se orientam de acordo com suas cargas. O segundo fenômeno, a convecção, ocorre quando a solução se movimenta como um todo, isso pode ser devido a um gradiente de temperatura (densidade) ou a uma agitação mecânica. Finalmente o fenômeno de difusão de uma dada espécie é fruto de uma diferença de concentração da mesma entre dois pontos da solução. A expressão do transporte de massa que engloba todos os fenômenos descritos acima, é a seguinte:

$$J_j(x) = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j v \quad (1)$$

Onde:

$J_j(x)$ – Fluxo de massa da espécie j.

D_j – Coeficiente de difusão da espécie j.

∇C_j – Gradiente de concentração da espécie j, (força motriz da difusão).

z_j – Carga elétrica da espécie j.

$\nabla \phi$ – Gradiente de potencial elétrico, (força motriz da migração).

v - Velocidade da solução (convecção).

F – Constante de Faraday (96500 C/mol)

R – Constante dos gases (8,314 J/(molK))

T – Temperatura (K)

Para minimizar o efeito da migração de um dado íon em um sistema eletroquímico utiliza-se um eletrólito suporte (que não participa da reação) em uma concentração consideravelmente maior que a concentração do íon de interesse. O exemplo abaixo é encontrado em [9] e fornece um bom auxílio no entendimento deste fato.

Eletrólise de uma solução de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 0,001M, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+$ 0,001 M, Cl^- 0,003 M, e NH_3 0,1 M em eletrodos de Hg. Neste exemplo assume-se que a condutância equivalente limite (λ) de todos os íons sejam iguais. Pela equação (2) o número de transferência para as espécies na solução é $t_{\text{Cu(I)}} = 1/6$, $t_{\text{Cu(II)}} = 1/3$, $t_{\text{Cl}^-} = 1/2$. Então, com uma corrente arbitrária de $6e^-$ por unidade de tempo passando pelo sistema tem-se que a corrente é suportada por 1 Cu(II) e 1 Cu(I) para o cátodo e por 3 Cl^- para o ânodo.

$$t_j = \frac{i_j}{i} = \frac{|z_j| C_j \lambda_j}{\sum_k |z_k| C_k \lambda_k} \quad (2)$$

O balanço total para o sistema é apresentado na Figura 2.

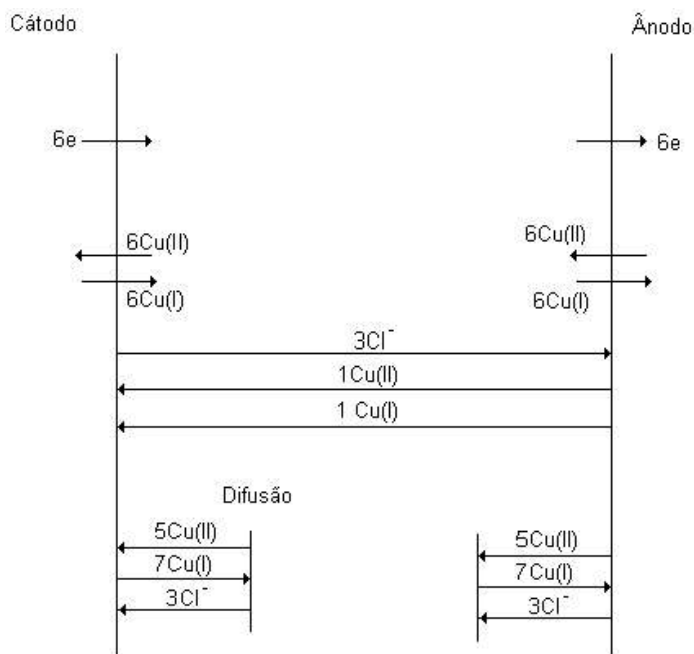


Figura 2 – Balanço de cargas para um sistema de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 0,001 M, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+$ 0,001 M, Cl^- 0,003 M, e NH_3 0,1 M.

Então, para o cátodo, um sexto do total de cargas necessárias para suportar a corrente é fornecida por migração e cinco sextos por difusão. E como a concentração das espécies é baixa, a resistência da célula é elevada.

A seguir, será considerado o mesmo sistema descrito acima só que agora com a adição de 0,1M de NaClO_4 como eletrólito suporte. O Na^+ e o ClO_4^- não participam das reações nos eletrodos, mas como a sua concentração é muito elevada são eles que carregam a maior parte da corrente no seio da solução. Assumindo que $\lambda_{\text{Na}^+} = \lambda_{\text{ClO}_4^-} = \lambda$ e que a concentração dos outros íons é a mesma então, os seguintes números de transferência são obtidos: $t_{\text{Na}^+} = t_{\text{ClO}_4^-} = 0,485$ e $t_{\text{Cu(I)}} = 0,00485$, $t_{\text{Cu(II)}} = 0,0097$, $t_{\text{Cl}^-} = 0,0146$. O balanço para este caso está mostrado na Figura 3.

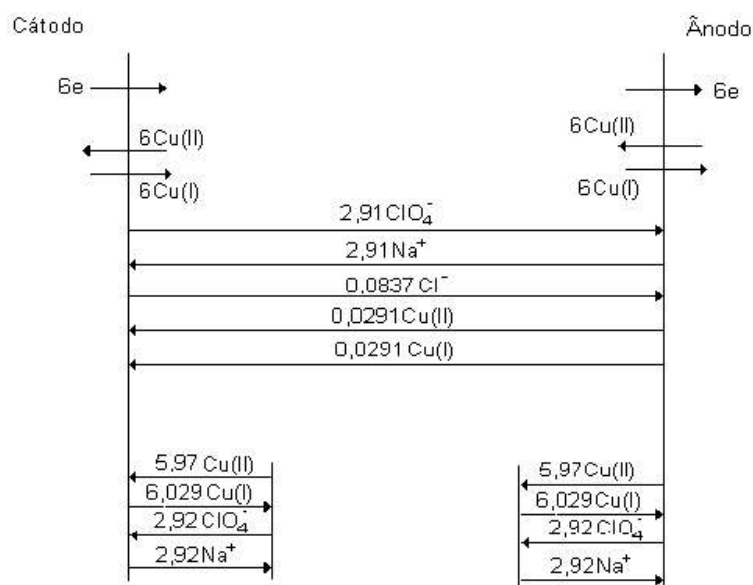


Figura 3 – Transporte de massa em um experimento eletroquímico com eletrólito suporte.

Deste modo garante-se que a maior parte da corrente elétrica migracional seja transportada pelos íons suporte (pois a fração de corrente transportada por cada espécie é proporcional a sua concentração) e logo não há movimento migracional significativo do íon de interesse. Por isso, a quantidade do mesmo necessária para manter a reação (lembrando que o íon de interesse pode estar sendo consumido ou gerado na superfície do eletrodo) é transportada da ou para a superfície do eletrodo por difusão ou convecção.

Existe ainda um outro motivo para o uso de um eletrólito suporte. Durante a reação eletroquímica ocorre a geração e consumo de íons na superfície do eletrodo e essa variação na composição da solução pode gerar uma mudança na densidade

do ácido próxima à superfície do eletrodo. O gradiente de densidade entre a superfície do eletrodo e o seio da solução geraria então um fluxo convectivo. O uso de um eletrólito suporte em concentração elevada diminui a variação relativa na densidade da solução próxima ao eletrodo, diminuindo a ocorrência de convecção.

Uma parte dos experimentos, como será descrito, de forma detalhada, mais adiante, consiste de *steps* galvanostáticos onde o potencial do eletrodo de trabalho é acompanhado contra um eletrodo de referência. Supondo um sistema com eletrólito suporte onde esteja ocorrendo a redução do íon chumbo (II), o sistema pode se comportar de duas maneiras:

1- A corrente aplicada, ou seja o fluxo de carga na superfície do eletrodo, é menor que o fluxo máximo possível de íons Pb^{2+} (gradiente máximo) que chegam à superfície do eletrodo. Neste caso a concentração de Pb^{2+} vai se estabilizar em um valor inferior ao valor presente no seio da solução e diferente de zero (ponto “C” na curva de concentração $[\text{Pb}^{2+}]$ em função da distância x , apresentado na Fig 4), gerando um determinado gradiente de concentração. Esse gradiente de concentração será tal que propicie um fluxo de Pb^{2+} proporcional à corrente de redução aplicada. Neste caso, o potencial irá variar em relação ao potencial de equilíbrio.

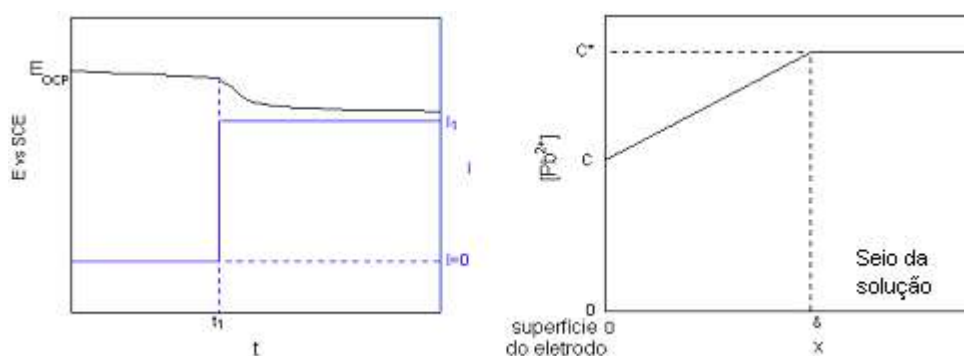


Figura 4 – Potencial e corrente em função do tempo para baixas correntes (esquerda), t_1 é o instante de tempo onde é aplicado o *step* galvanostático. À direita, o perfil de concentração após atingir o estado estacionário.

2- A outra possibilidade é que o consumo de íons Pb^{2+} , na superfície do eletrodo (corrente), seja maior que o fluxo de massa máximo possível (gradiente de concentração máximo), então a concentração do íon chumbo (II) cairá a zero na

superfície do eletrodo e o potencial do sistema irá variar bruscamente até atingir um outro potencial, correspondente a outra reação possível do sistema, que permita sustentar a corrente aplicada (ver Fig. 5).

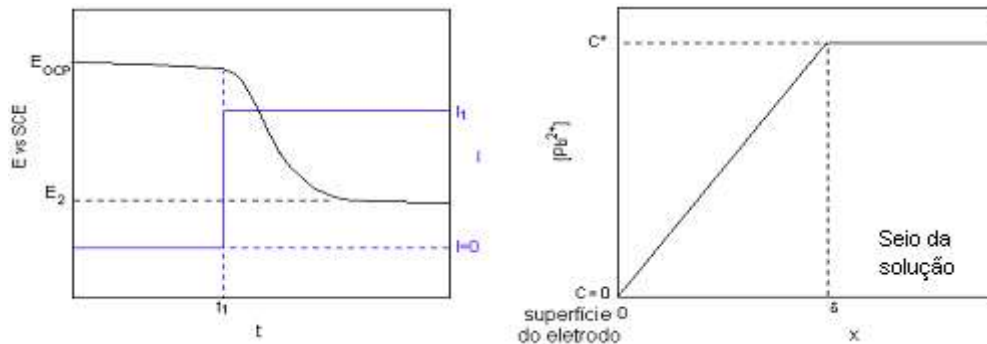


Figura 5 – Potencial e corrente vs tempo para altas correntes (esquerda), t_1 é o instante de tempo onde é aplicado o *step* galvanostático. Perfil de concentração após atingir o estado estacionário (direita).

Os fenômenos descritos acima podem ser simulados matematicamente, dependendo do sistema. Para o caso de um eletrodo plano, com uma extensão da sua superfície muito maior que a camada de difusão (camada de Nernst), mergulhado num grande volume de eletrólito, e onde o fluxo de massa se dá apenas por difusão, para uma reação do tipo



tem-se que:

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} \quad (3)$$

$$C_o(x,0) = C_o^* \quad (4)$$

$$C_o(x \rightarrow \infty, t) = C_o^* \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (6)$$

$$C_R(x,0) = 0 \quad (7)$$

$$C_R(x \rightarrow \infty, t) = 0 \quad (8)$$

A equação (3) é a segunda lei de Fick em coordenadas retangulares, unidimensional. D é o coeficiente de difusão, C^* é a concentração da espécie no seio da solução.

Como neste experimento serão utilizados *steps* e pulsos galvanostáticos então o fluxo de massa na superfície do eletrodo é conhecido e igual à corrente

elétrica.

$$D_o \left[\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{I(t)}{nFA} \quad (9)$$

Onde:

I – Corrente elétrica (A).

n – número de moles de elétrons envolvidos na reação.

A – Área de reação (m²).

Aplicando o método da transformada de Laplace a (3), (4) e (5), tem-se,

$$\bar{C}_o(x,s) = \frac{C_o^*}{s} + B(s) \exp \left[- \left(\frac{s}{D_o} \right)^{1/2} x \right] \quad (10)$$

Onde B(s) é uma constante de integração.

A transformada de (9) é.

$$D_o \left[\frac{\partial \bar{C}_o(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{\bar{I}(s)}{nFA} \quad (11)$$

Combinando (10) e (11) tem-se,

$$\bar{C}_o(x,s) = \frac{C_o^*}{s} - \left[\frac{\bar{I}(s)}{nFAD_o^{1/2}s^{1/2}} \right] \exp \left[- \left(\frac{s}{D_o} \right)^{1/2} x \right] \quad (12)$$

Uma expressão semelhante pode ser deduzida para a espécie R.

Simplificando para o caso de corrente constante I(t) = I, e fazendo a transformada inversa, tem-se a expressão para C_o(x,t).

$$C_o(x,t) = C_o^* - \frac{I}{nFAD_o} \left\{ 2 \left(\frac{D_o t}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-x^2}{4D_o t} \right) - x \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(D_o t)^{1/2}} \right] \right\} \quad (13)$$

Onde *erfc* é o complemento da função erro ($1-\text{erf}$).

Uma expressão para a variação da concentração na superfície do eletrodo pode ser obtida fazendo $x=0$ na equação (13).

$$C_o(0,t) = C_o^* - \frac{2It^{1/2}}{nFAD_o^{1/2}\pi^{1/2}} \quad (14)$$

A corrente elétrica é o fluxo de carga na superfície do eletrodo, e esse fluxo é mantido pela reação de redução (ou oxidação) de uma determinada espécie química. Se a taxa de consumo desta espécie química (que é proporcional à corrente elétrica) for maior que a quantidade da mesma que chega à superfície do eletrodo por difusão, a concentração desta espécie química na superfície do eletrodo vai chegar a zero num dado momento. O intervalo de tempo entre o início da passagem de corrente e o momento em que a concentração da espécie química em estudo na superfície do eletrodo chega a zero é chamado de tempo de transição τ . Neste instante a expressão (14) se torna,

$$\frac{I\tau^{1/2}}{C_o^*} = \frac{nFAD_o^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \quad (15)$$

Onde:

C_o^* - Concentração da espécie oxidada no seio da solução

τ - Tempo de transição

F – constante de Faraday 96500 C (carga de 1 mol de elétrons)

A equação (15) é a chamada equação de Sand e o termo do lado esquerdo da expressão é conhecido como constante potenciométrica.

A equação de Sand é bastante conhecida e será utilizada para interpretar os dados sobre difusão do chumbo (II) em solução aquosa no item 4.1.

2.2 MICROESTRUTURA DA PLACA NEGATIVA DURANTE O PROCESSO DE CARGA

O mecanismo proposto e aceito para a carga das placas negativas de

baterias chumbo ácido é o de dissolução do PbSO_4 e precipitação do Pb [10-12].

A maioria dos trabalhos considera a placa negativa no fim da descarga (início da carga) simplesmente como sendo a estrutura matricial de chumbo coberta por cristais de sulfato de chumbo de diferentes tamanhos (superfície dos macro e dos micro poros). Sendo que o se PbSO_4 dissolve, os íons Pb^{2+} difundem pela solução até a superfície do chumbo onde sofrem a redução e então depositam, como ilustrado na Fig 6.

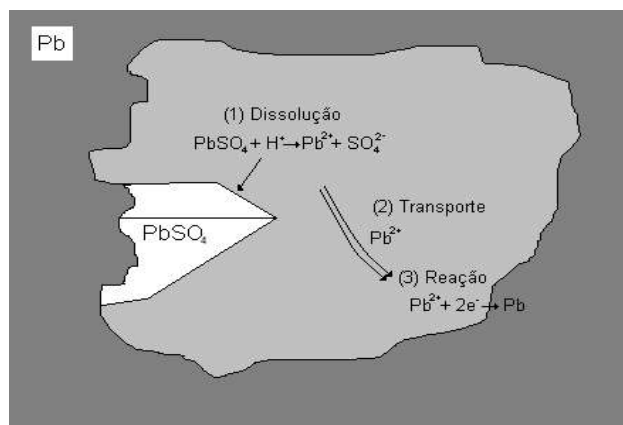


Figura 6 – Desenho esquemático de um poro de uma placa negativa durante a carga.

A Fig. 6 foi copiada de [13] e é uma representação esquemática de um poro de uma placa negativa durante a carga. Com base no esquema acima, os autores do trabalho modelaram matematicamente os fenômenos ocorrendo nas placas de uma bateria para obter as curvas de potencial durante a carga e a descarga. Na modelagem matemática, a influência do gradiente de concentração do chumbo (II) na corrente difusional limite (i_{limite}) (também do chumbo (II)), foi separada em duas partes: em (1) ($\Delta C_{(1)}$) da Fig. 6 (entre a superfície do cristal de PbSO_4 e a solução do poro) e em (2) ($\Delta C_{(2)}$) (entre a solução do poro e a superfície do Pb). Considerando esta hipótese, e também que a taxa de dissolução do PbSO_4 é uma reação de primeira ordem (proporcional a diferença de concentração $\Delta C_{(1)}$) e é igual a taxa de difusão do Pb^{2+} da superfície do cristal de PbSO_4 até a superfície do chumbo ($\Delta C_{(2)}$), foi obtida a seguinte expressão: $i/i_{\text{limite}} = (\Delta C_{(1)} + \Delta C_{(2)})/C_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{eq}}$ onde $C_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{eq}}$ é o limite de solubilidade do Pb^{2+} na solução do poro e i é a corrente utilizada durante a carga. Desta forma foram isoladas as influências da dissolução do PbSO_4 e da difusão do Pb^{2+} na razão de i/i_{limite} . Como as curvas de potencial em função do tempo durante a carga, descarga e circuito aberto, obtidas pela simulação, foram semelhantes às aquelas obtidas de experimentos com uma bateria real, os autores concluíram que

as hipóteses consideradas no modelo eram válidas. E então, analisando curvas de i/i_{limite} , $\Delta C_{(1)}/C_{\text{pb}^{2+}}^{\text{eq}}$ e $\Delta C_{(2)}/C_{\text{pb}^{2+}}^{\text{eq}}$ concluíram que a princípio a carga é limitada pela difusão do chumbo (II), e em cerca de 70% do estado de carga, esse limite passa a ser a dissolução dos cristais de sulfato de chumbo. Porém, os autores não consideram a dependência do limite de solubilidade do Pb^{2+} com a concentração de ácido sulfúrico e nem o fato de que a reação de carga ser uma reação zonal [18].

Porém, existem trabalhos que consideram o sítio da reação $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Pb}_{\text{metálico}}$ de forma diferente. Por exemplo, Vilche usou um modelo que considerava a superfície do chumbo coberto por duas camadas de PbSO_4 [14]. Uma contínua e condutora (que permite a dissolução de Pb^{2+} do metal através dela) e uma outra superior porosa, que efetivamente passiva o eletrodo. Este modelo foi usado por Vilche [14] para explicar o comportamento de transientes de corrente quando um eletrodo de chumbo era submetido a *steps* anódicos de potencial (formação das camadas de sulfato de chumbo).

Um outro enfoque ao modelo foi dado por Takehara [15], onde considerou a variação na área de reação durante a redução do sulfato de chumbo. A Fig. 6 mostra uma representação esquemática deste modelo.

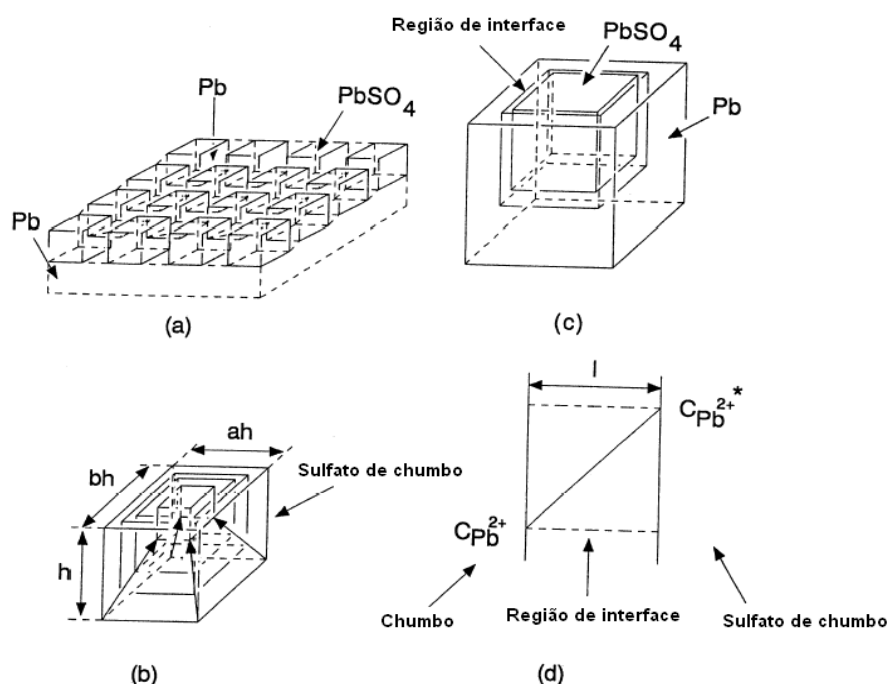


Figura 7 – (a) Ilustração esquemática de cristais de sulfato de chumbo depositados sobre chumbo. (b) Variação no tamanho do cristal de sulfato de chumbo durante a redução. (c) Modelo para o local da reação. (d) Perfil de concentração na interface chumbo\sulfato de chumbo.

No modelo de Takehara o PbSO_4 dissolve, o Pb^{2+} difunde pela região de interface (Fig.7 d) e precipita no chumbo metálico. A diferença nas densidades do $\text{Pb}_{\text{metálico}}$ e do PbSO_4 foi desconsiderada de tal maneira que a distância entre o cristal de sulfato e a parede de chumbo metálico (distância l , Fig. 7 d) não varia ao longo da redução, como pode ser visto na Fig. 7 b. Considerando a reação de redução reversível, a relação entre a concentração de Pb^{2+} na superfície e o potencial é dada pela lei de Nernst. A corrente elétrica é dada pelo fluxo de massa difusivo, que é considerado como sendo igual ao de uma *thin layer cell*, ou seja, de células muito pequenas, com um pequeno volume de eletrólito (alguns microlitros) confinados entre dois eletrodos ou um eletrodo e uma superfície impermeável [16 e trabalhos citados neste artigo]. A variação do volume dos cristais é dada pela quantidade de carga envolvida, sendo que a variação desta no tempo é a corrente elétrica. Com essas considerações o autor pode obter teoricamente uma equação para descrever o comportamento da corrente elétrica de redução de um filme de PbSO_4 em um experimento de varredura linear de potencial. O problema neste trabalho é que a corrente elétrica foi determinada como função de diversos parâmetros de difícil obtenção, como distância entre o cristal de sulfato de chumbo e o chumbo metálico, dimensões médias dos cristais e número total de cristais. Além disso, o modelo prevê que existe uma superfície de chumbo em contato com o ácido sulfúrico livre de um filme passivante.

O modelo utilizado para interpretar os resultados obtidos para carga pulsada (item 4) no presente trabalho contém algumas semelhanças com os descritos acima, porém é distinto e será apresentado no item 2.3.

2.3 MODELO DO SÍTIO DE REAÇÃO DE RECARGA DA PLACA NEGATIVA

O modelo utilizado para interpretar os dados de carga da placa negativa (tanto pulsada quanto convencional), considera a superfície dos poros, no fim da descarga e início da carga, como sendo uma superfície de chumbo metálico, coberta por um filme contínuo de sulfato de chumbo e por cristais de sulfato de chumbo sobre o filme contínuo (formando o chamado filme disrupto). Este modelo foi proposto por D'Alkaine [17]. A sua proposição foi baseada em estudos voltamétricos na região de formação/redução do PbSO_4 e foi feita da seguinte forma: os autores

verificaram que após uma primeira voltametria não se detecta mais o fenômeno de nucleação do sulfato de chumbo sobre o chumbo (em solução de ácido sulfúrico), indicando que, mesmo após o pico de redução do filme anódico, permanece algum PbSO_4 na superfície do chumbo. A explicação para este fato foi que filmes de passivação crescidos no sistema $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$, após seu crescimento sob influência de altos campos elétricos (como os que existem nas interfaces), são mantidos estáveis pelas forças eletrostrictivas geradas pelo campo elétrico. No momento de inversão do potencial, de anódico para catódico, existe uma região de potencial onde o campo elétrico é nulo, o que desestabiliza o filme e leva a sua dirupção [18]. Esse filme dirupto não é totalmente reduzido, uma parte permanece na forma de um filme contínuo sobre a superfície (pois sempre se tem um alto campo nesta região), impedindo que se verifique o fenômeno de nucleação do sulfato de chumbo na voltametria seguinte.

Um outro fato verificado no trabalho citado [17] é que para diferentes velocidades de varredura anódica se obtém diferentes cargas no pico anódico (cargas de formação do PbSO_4), indicando a formação de diferentes filmes de sulfato. Porém nas varreduras catódicas (utilizando sempre a mesma velocidade) sempre se obtém a mesma carga de pico de redução, indicando que sempre se encontra sobre a superfície metálica a mesma quantidade de filme aderido, recobrando o substrato, e este filme é o que é efetivamente reduzido.

A partir destes resultados foi proposto o modelo de um filme contínuo não dirupto sobre a superfície do eletrodo, e de um filme de cristais diruptos sobre o filme contínuo. O modelo está ilustrado na Fig. 8.

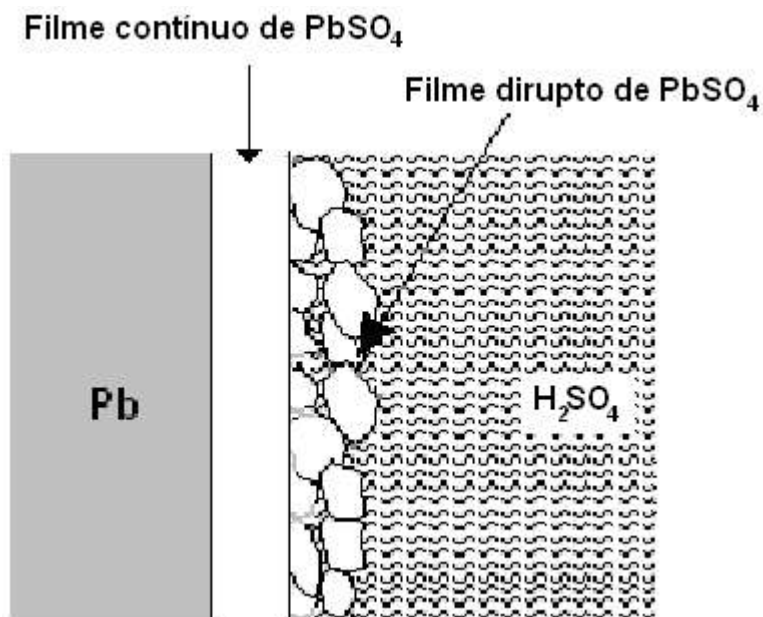


Figura 8- Modelo para a superfície de um poro numa placa negativa no fim de descarga e início da carga.

No presente trabalho é proposto que a reação de recarga ocorre da seguinte maneira: o filme dirupto mantém a região próxima à superfície do eletrodo (onde acontece a reação) saturada de chumbo (II). As espécies que serão reduzidas no momento inicial da carga serão os íons Pb^{2+} , presentes na solução, entre os cristais do filme dirupto, e aqueles provenientes da dissolução dos próprios cristais de sulfato de chumbo (principalmente dos menores que dissolvem mais rapidamente), que estejam próximos da interface filme contínuo/filme dirupto. A redução dessas espécies se daria através do filme contínuo não dirupto de PbSO_4 , via mecanismo de migração de vacâncias, como ilustrado na Fig. 9. O que se imagina que realmente ocorra neste estágio é a redução de um íon Pb^{2+} do filme que está em contato com a superfície do eletrodo, deixando uma vacância no filme. Esta vacância migra até a interface filme/solução, onde é preenchida por um íon Pb^{2+} da solução.

Quando a concentração de íons chumbo (II), na superfície do filme contínuo, diminui ao ponto onde não é mais possível manter a corrente elétrica aplicada (considerando que é uma reação galvanostática), começa a ocorrer a redução do próprio filme contínuo. O mecanismo deste processo é semelhante ao descrito anteriormente, um íon Pb^{2+} próximo à interface filme contínuo/metal se reduz e incorpora à rede metálica e um íon sulfato é liberado na interface filme

contínuo/solução, diminuindo assim a espessura do filme. Depois da redução do filme contínuo restam os cristais do filme disrupto que só podem ser reduzidos através de um mecanismo de dissolução, difusão e precipitação.

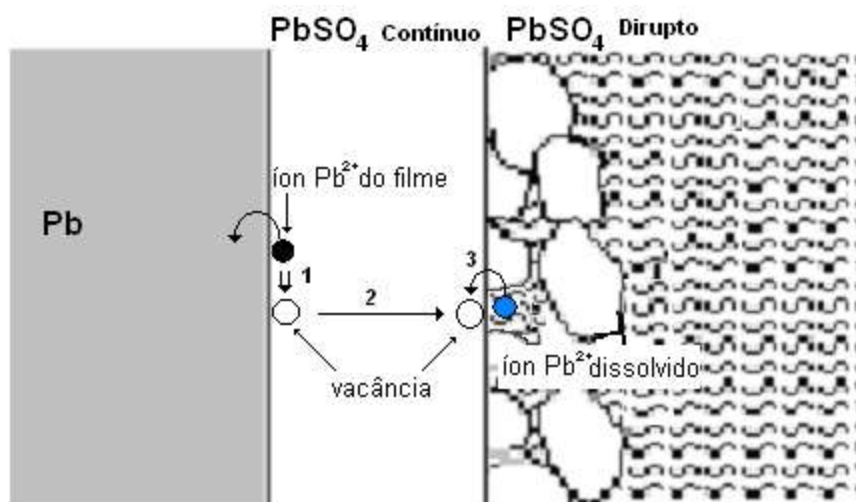


Figura 9 – Representação esquemática de como ocorre a redução dos íons Pb^{2+} através do filme contínuo não disrupto de sulfato de chumbo.

Um íon Pb^{2+} do filme contínuo, em contato com o chumbo metálico (círculo preto na Fig 9), se reduz deixando uma vacância (marcado em 1 na Fig 9). Esta vacância migra para a superfície (2) e é preenchida por um íon Pb^{2+} da solução (círculo azul, marcado em 3 na Fig. 9).

A revisão feita nos itens 2.1, 2.2 e 2.3 servirá para a análise dos resultados experimentais apresentados no capítulo 4. Nos itens seguintes, 2.4 e 2.5, será apresentado um levantamento sobre o que foi estudado a respeito de cargas rápidas em geral e sobre a carga pulsada em particular.

2.4 CARGA RÁPIDA

A carga rápida passou a ser foco de estudos intensivos devido à possibilidade de ser utilizada em baterias de chumbo ácido para veículos elétricos. Para que um veículo elétrico (EV) possa competir com um veículo convencional de combustão interna (VCI), o tempo de recarga de suas baterias deve ser curto, comparável ao tempo de reabastecimento dos VCI atuais. Isso somado à possibilidade de se carregar as baterias dos veículos em locais determinados, aumentaria consideravelmente a autonomia de viagem, um dos principais empecilhos no uso de

EVs. Neste item serão apresentados estudos sobre regimes de carga rápidas.

Os modos de carga comuns que existem são os de corrente constante e os de tensão constante (ou combinações dos mesmos). Os métodos com corrente constante utilizam múltiplos *steps* com intensidades de corrente diferentes e duração limitada pela tensão e/ou tempo. O início da carga é feito geralmente com uma corrente mais elevada, pois a aceitação de carga da bateria é maior no princípio e depois, nos *steps* seguintes, a corrente é diminuída. Esse tipo de carga apresenta vantagens e desvantagens. A carga com corrente constante é fácil de ser realizada pois utiliza equipamentos simples, e a quantidade de carga envolvida no processo também é fácil de se determinar. As desvantagens são: tempo elevado de recarga devido aos baixos valores de corrente dos últimos *steps* e a redução do oxigênio gerado durante a sobrecarga pode impedir a recarga completa da placa negativa, o que ocasionaria uma sulfatação irreversível da mesma. Isso para o caso de baterias VRLA que já tenham sido cicladas muitas vezes (elevada eficiência no ciclo do oxigênio). Nos casos em que o último *step* da carga utiliza um valor elevado de corrente, este procedimento pode levar a uma excessiva evolução de gases, o que numa bateria ventilada pode levar a perda de água e risco de explosão e em uma bateria VRLA pode levar ao fenômeno conhecido como *thermal runaway* (também conhecido por avalanche térmica, este termo descreve a situação na qual a taxa de geração de calor no interior da bateria excede a sua capacidade de dissipação. O aumento de temperatura favorece aos fenômenos físico químicos que geram calor, como aumento da resistência interna e evolução de oxigênio, desencadeando a avalanche).

A carga com tensão constante pode ser usada em conjunto com a de corrente constante ou também pode ser aplicado um único *step* de CV. Neste caso a corrente máxima é limitada e este limite máximo pode variar desde $I_{\text{máx}} = C_5^{(1)}$ ou menor (carga convencional) [6] até mais de 50 $C_{2,4}$ (carga rápida de baterias especialmente manufaturadas para tal operação) [19]. Após a tensão das baterias atingir a tensão limite de carga, a corrente começa a diminuir gradativamente e o fim da carga se dá quando a corrente atinge um limite inferior pré determinado. As desvantagens neste caso são semelhantes às aquelas já descritas para o caso galvanostático, elevado tempo de recarga, gaseificação e risco de *thermal runaway* em baterias VRLA.

Os métodos de carga rápida são na verdade combinações dos métodos

convencionais descritos, porém com limitações de *steps* diferentes. O princípio que orienta a carga rápida é a aplicação da máxima corrente possível sem produzir uma elevação significativa do potencial, evitando a geração de quantidades significativas de gases. A aceitação de carga depende da estrutura das placas, que por sua vez depende do tipo de placa, do estado de carga (SOC), das modificações estruturais sofridas pelos elementos da bateria devido ao uso (também chamado de estado de saúde ou SOH) além da temperatura da bateria. Por exemplo, no início da carga a bateria tem uma elevada aceitação de carga, sendo que a corrente neste estágio é geralmente limitada pela potência máxima do equipamento de carga utilizado [6].

Modificações na tecnologia das placas são feitas e sugeridas com a intenção de aumentar a aceitação de carga, e com isso a taxa de recarga. Por exemplo, T. Juergens e R. Nelson mostraram que baterias VRLA comerciais, tipo *spiral wound*, produzidas com placas que utilizam tecnologia de folha fina de metal (*thin metal foil*, TMF), podem ser carregadas em 8 minutos utilizando uma tensão constante de 2,65 V e corrente máxima limitada em $58 C_{2,4}$ [19].

(1) Lembrando que para facilitar a comparação entre diferentes regimes de carga e descarga é comum apresentar o valor de corrente (tanto de carga quanto de descarga) como múltiplo do valor da capacidade da placa/bateria num dado regime de descarga.

n

empastar o material precursor em folhas finas e contínuas de chumbo, ao invés de grades [20 - 22].

Tanto a tecnologia TMF quanto a *spiral wound* diminuem a resistência interna da bateria, a primeira, por melhorar o contato entre o material ativo e os coletores de corrente, e a segunda, por aumentar a área disponível para a reação, por diminuir a distância entre as placas e pelo fato de utilizar coletores de corrente que são folhas contínuas que acompanham as placas na configuração em espiral. Um outro diferencial da tecnologia utilizada neste trabalho foi a disposição dos pólos das células. Os terminais das células utilizadas se encontram em extremidades opostas (configuração *head-to-tail*), o que melhora a distribuição de corrente nas placas.

Um tipo de bateria VRLA, fabricada com uma tecnologia diferente (Double Impact™), foi testada quanto à sua performance frente à carga rápida por Lam [23]. Sua forma, semelhante à da configuração *head to tail* do trabalho de Juergens [19], tem a intenção de melhorar a distribuição de corrente nas placas, aumentando assim a aceitação de carga utilizando placas com terminais em ambas as extremidades.

A bateria foi testada frente a ciclos em estado parcial de carga utilizando carga rápida ($6C_1$ desde 20 até 80% do SOC, simulando o uso em um EV) e seu desempenho foi comparado com o de uma bateria VRLA comercial de boa qualidade. A Double Impact™ apresentou menor elevação de temperatura durante os ciclos e também teve uma vida útil mais de duas vezes superior à de uma bateria convencional. Durante as cargas rápidas foi verificado que na bateria comercial convencional, a temperatura interna no topo (próximo aos terminais da placa) chegou a 90 °C, sendo que a temperatura na base da bateria, na mesma carga, foi de 70 °C. Na Double Impact™ esses valores de temperatura foram 65 °C e 60 °C respectivamente (no mesmo regime de teste onde a bateria comercial apresentou as temperaturas acima citadas). Com base nestes resultados os autores propuseram uma nova hipótese para explicar a sulfatação da placa negativa ao longo dos ciclos. A taxa de utilização do material ativo é proporcional à temperatura. Assim, as regiões mais quentes serão descarregadas mais profundamente e também experimentarão uma maior sobrecarga em relação às mais frias. O sugerido é que ocorre uma subcarga e conseqüentemente uma sulfatação mais intensiva nas áreas mais frias. E como mostrado por Y. Yamaguchi et al [24], a sulfatação das placas negativas, que é a deposição química de $PbSO_4$ inativo sobre o $PbSO_4$ eletroquímico, diminui a aceitação de carga de baterias VRLA.

Alguns trabalhos com carga rápida fazem uma compensação do valor da tensão de carga (no caso de carga com tensão constante), e fazem correção no limite de tensão (para os casos com carga com corrente constante), a fim de levar em consideração a parte ôhmica da resistência da bateria. Esta parte da resistência inclui, além da resistência interna da bateria, as conexões internas, os cabos, conexões com os terminais, etc. O sobre-potencial devido a essa resistência não afeta as reações de carga e pode ser acrescentado ao potencial de carga (ou no limite da carga com corrente constante). Essa compensação da resistência interna (compensação IR) é particularmente interessante no início da carga quando a corrente utilizada é elevada. Seu ponto positivo é que, com o limite de tensão mais elevado, a primeira etapa de carga, com alta corrente, é mais longa, o que diminui o tempo total da carga. A determinação da resistência ôhmica, para que possa ser compensada, pode ser feita durante a carga, abrindo o circuito por um curto intervalo de tempo ou aplicando um pulso de corrente com intensidade maior e observando a variação de potencial. A Fig. 10 mostra um exemplo de determinação

da IR com circuito aberto.

Nota-se na Fig. 10 que ao abrir o circuito o potencial cai rapidamente no início e continua a diminuir mais lentamente com o circuito aberto. Esta queda inicial no potencial é associada à resistência ôhmica da bateria (o caso da Fig. 10, é de uma placa positiva) [25-28].

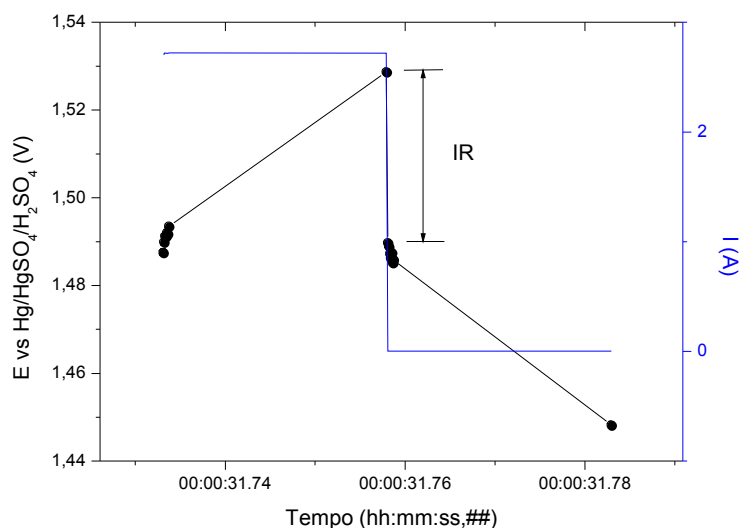


Figura 10 – Medida de IR numa placa positiva, utilizando um pulso de corrente.

Este princípio de compensação IR vem sendo utilizado há muito tempo, inclusive por carregadores comerciais, desde 1992, quando Valeriot e Jochim utilizaram o carregador Norvik Minity-Charger™ para carregar baterias de baixa resistência interna (<10mohms) em até 2h [7], até atualmente, quando Svoboda usa o mesmo princípio no estudo de um método de carga rápida com vários *steps* de corrente constante limitados pela tensão [6]. Uma análise mais detalhada do trabalho citado de Valeriot e Jochim indica um problema comum no uso da carga rápida. Neste trabalho foi analisado a variação de temperatura tanto de baterias ventiladas quanto VRLAs durante cargas rápidas utilizando o Norvik Minity-Charger™. O trabalho consistiu em determinar os valores ótimos de alguns parâmetros como o limite de tensão, o fator de compensação da tensão com o aumento da temperatura e a profundidade da descarga anterior à carga rápida, para em seguida realizar os experimentos de ciclagem (cujos resultados não serão apresentados neste trabalho). As conclusões do artigo descrevem a necessidade de produzir VRLAs com baixa resistência interna e maior capacidade de dissipar calor pois a sua performance foi pior que a das ventiladas. Apesar do tema deste trabalho

ser a variação de temperatura, os autores não atentaram para um outro fato importante, o de que as características da bateria variam com a ciclagem e logo os valores ótimos dos parâmetros para a carga rápida, determinados no início da vida útil, já não são mais adequados, ainda mais no caso da carga rápida, onde a bateria é exigida ao seu extremo. Em sua tese, Svoboda chama a atenção para o fato de que as cargas muito rápidas são geralmente conseguidas em laboratório, para células isoladas e com os parâmetros da carga rápida determinados para condições específicas da bateria (SOC, SOH) sendo que variações nas características da bateria, inerentes à ciclagem, podem transformar a mesma carga rápida em um processo abusivo. Por isso, um ponto muito importante na carga rápida é o seu efeito na morfologia da placa ao longo da ciclagem, o que se reflete na sua vida útil. Muitos trabalhos foram realizados com este intuito e forneceram resultados promissores para a carga rápida, desde que observados alguns detalhes na utilização das baterias.

Vários trabalhos que compararam a vida útil de baterias cicladas com carga rápida e aquelas cicladas com cargas convencionais, concluíram que a carga rápida é benéfica a bateria, mesmo que os regimes de carga (tanto rápida quanto convencional) sejam diferentes. Svoboda, em sua tese de doutorado [6], comparou um regime de carga rápida proposto na tese (composto de vários *steps* de carga com corrente constante limitados pela tensão) com uma carga convencional (corrente constante₁, tensão constante, corrente constante₂). Considerando os seguintes parâmetros: decréscimo da resistência interna da bateria no período inicial da carga, compensação da resistência interna (V_{IR}), correção com a temperatura, minimização da geração de gás e polarização apropriada do eletrodo negativo no fim da carga, foi proposto um modo de carga com diferentes estágios de corrente constante, terminando com um estágio de corrente pulsada. Os parâmetros citados acima serviram para selecionar os valores de corrente dos diferentes passos e também os seus limites. Este modo de carga foi aplicado a baterias VRLA de um determinado tipo (eletrodos positivos tubulares de pequenos diâmetros) e verificada sua influência na vida útil de células simples e de células conectadas em série. A carga rápida estendeu a vida útil de células isoladas por duas vezes e meia a mais que a carga convencional. Para baterias e conjuntos de baterias, ligadas em série, esta vantagem foi de apenas 10-20%. Concluiu-se então que o uso de correntes elevadas, na pior das hipóteses, não danifica a bateria, se comparada com a carga

utilizando baixas correntes. Uma análise das baterias após o fim de sua vida útil mostrou que aquelas cicladas com carga convencional falharam devido à corrosão nos coletores de corrente das placas positivas, enquanto que as cicladas com carga rápida por sua vez foram limitadas pela sulfatação das placas negativas. Não houve corrosão severa nas grades das placas positivas cicladas com corrente elevada pois, apesar de submetidas a uma polarização mais elevada, esta polarização durou menos tempo que aquelas cicladas com menor corrente (1,5 e 5 h respectivamente). Esta sulfatação excessiva foi atribuída à má distribuição de corrente na placa, assim como fez Lam et al em um trabalho citado anteriormente [23].

Pavlov e Petkova estudaram o efeito do uso de elevadas densidades de corrente no estágio inicial da recarga de placas negativas especificamente [28]. O trabalho foi realizado sobre um mini eletrodo que imita uma parte de uma placa empastada. Este eletrodo foi submetido a ciclos de carga e descarga utilizando dois tipos diferentes de regimes de carga. O primeiro composto por uma etapa de CC limitado pela tensão, seguido por uma com tensão constante. O segundo regime é semelhante ao primeiro só que sofre a adição de mais um *step* de CC no fim da carga.

As placas foram inicialmente cicladas utilizando o primeiro modo de carga, sendo que as correntes utilizadas foram de 1C e 0,5C. As placas carregadas com a corrente mais baixa tiveram uma vida útil quase cinco vezes maior que aquelas que usaram carga rápida. Uma análise das placas, após a última carga, no fim de sua vida útil, mostrou que aquelas cicladas com carga rápida apresentavam sulfato de chumbo remanescente enquanto que as outras não. Micrografias revelaram que as placas cicladas com carga rápida apresentaram cristais de Pb menores, porém apresentaram também poros menores logo, apesar de terem uma estrutura mais energética, as placas cicladas com carga rápida, apresentam maior resistência à difusão do ácido durante a carga. Tendo isso em vista, a diminuição na vida útil das placas carregadas com altas correntes foi explicada com base no mecanismo de redução do PbSO_4 nas placas negativas, como exposto a seguir: o PbSO_4 se dissolve e forma os íons Pb^{2+} e SO_4^{2-} , o Pb^{2+} difunde para os centros ativos onde é reduzido a Pb. Esse Pb difunde pela superfície até encontrar centros de nucleação e crescimento de cristais de Pb. Os íons sulfato devem sair dos poros por migração e difusão. Esta etapa é lenta, pois a mobilidade dos íons sulfato é baixa. Para manter a eletroneutralidade da solução, íons H^+ migram e difundem para dentro dos poros,

aumentando a concentração de ácido sulfúrico. Essa neutralização dos íons sulfato é necessária para que a reação eletroquímica continue. Sabe-se que a solubilidade do PbSO_4 varia com a concentração de ácido sulfúrico e que para um aumento 1,12 para 1,30 na densidade relativa do ácido, a solubilidade do PbSO_4 diminui, aproximadamente, cinco vezes [29]. Logo, o aumento na densidade do ácido sulfúrico no interior dos poros diminui a disponibilidade de Pb^{2+} , diminuindo assim a aceitação de carga. Quanto maior a taxa de redução do PbSO_4 (corrente de recarga) menor o tempo para que ocorra a difusão do ácido para fora da placa.

A maioria dos trabalhos, no entanto, se referem ao efeito da carga rápida em placas positivas. Pavlov escreveu sobre a influência da carga rápida na vida de placas positivas frente a ciclos de carga e descarga e mostrou que a carga rápida aumenta a vida útil das placas positivas [30]. Utilizando um tipo especial de eletrodo, Pavlov identificou dois tipos diferentes de fenômenos que limitam a descarga da placa [31]. O primeiro é um aumento na resistividade da camada de corrosão entre o material ativo e a grade (fenômeno denominado perda prematura de capacidade ou PCL). O segundo é o surgimento de regiões resistivas próximas à camada de corrosão, neste caso a perda de capacidade é determinada pelo material ativo (PAM). O eletrodo positivo e a célula utilizada neste trabalho estão representados na Fig. 11.

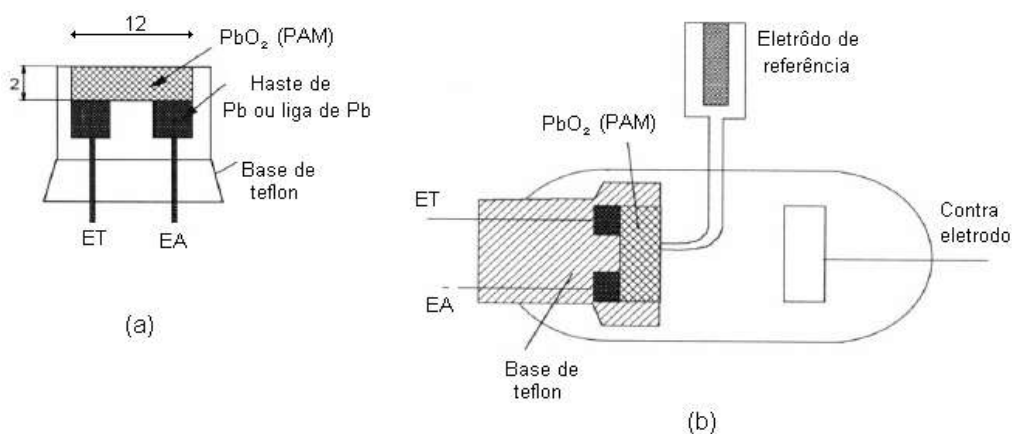


Figura 11 – Desenho retirado de [31]. (a) Representação esquemática do eletrodo positivo com dois coletores, distâncias em mm. (b) Célula eletroquímica utilizada no mesmo trabalho.

Como se verifica na Fig. 11(a), o eletrodo positivo possui dois coletores de corrente (eletrodo de trabalho ET e eletrodo auxiliar EA). A célula eletroquímica é uma célula convencional com um eletrodo de referência e um contra eletrodo. O

PAM era descarregado até o potencial de corte, através do ET, e em seguida era feita uma tentativa para continuar a descarga pelo EA. Caso o eletrodo fosse incapaz de continuar com a descarga, a interpretação é que a mesma havia sido limitada pela total transformação do PAM. Caso fosse possível obter alguma capacidade através da descarga pelo EA concluía-se que a descarga inicial (pelo ET) fora limitada por um fenômeno na interface ET material ativo (PCL).

Analisando as curvas de carga para os ciclos, foi identificado um comportamento comum para aquelas que sofreram de PCL. No início da carga, todas apresentavam um pico agudo no transiente de potencial contra tempo. Esse fenômeno foi atribuído ao fato de que no início da carga é oxidada a camada de corrosão entre a grade e o material ativo, e essa camada apresenta uma alta resistividade, gerando por isso um pico no potencial.

Placas limitadas pelo PAM apresentavam um máximo suave na curva de potencial em função do tempo.

Os regimes de carga, durante os ciclos, eram compostos de uma etapa de corrente constante, limitada pela tensão da placa, seguida por uma etapa de tensão constante, limitada pela quantidade de carga. Foi determinado que a vida útil das placas aumentou linearmente com o aumento da corrente na primeira etapa de carga. Se placas cicladas em regimes de carga de baixas correntes e cuja capacidade já estava sofrendo uma queda, indicando o fim de sua vida útil, passavam a ser carregadas com altas densidades de corrente, recuperavam a sua capacidade aumentando consideravelmente a sua vida útil. Esse aumento na vida útil foi explicado com base no modelo sol-gel-cristal [32, 33], da seguinte maneira: a alta corrente utilizada implica em uma elevada reação de formação de Pb^{4+} o que leva a uma alta sobresaturação da espécie $Pb(OH)_4$ que acaba preenchendo os contatos frágeis ou rompidos entre os aglomerados de partículas no PAM. Ou seja o uso de correntes de carga elevadas acaba “reforçando” o contato elétrico entre as partículas do material ativo positivo.

E ainda neste trabalho, utilizando diferentes tipos de ligas nos coletores de corrente do eletrodo positivo (ET e EA), Pavlov mostrou que ligas que contém elevado teor de antimônio diminuem a ocorrência de PCL.

2.5 CARGA PULSADA

Não existem muitas publicações sobre carga pulsada, pelo menos no modo como ela é encarada neste trabalho de dissertação. Na literatura, o início do estudo sobre o processo de carga pulsada em baterias de chumbo ácido se deu com experimentos e simulações computacionais de modos de cargas rápidas, compostos por mais de um passo de corrente e/ou tensão contínua, com uma pausa entre os mesmos [8, 34, 38]. Foi determinado, tanto através da solução dos modelos matemáticos quanto por resultados experimentais, que uma pausa num dado momento da carga aumentava a eficiência da recarga permitindo que a mesma fosse executada com taxas de corrente mais elevadas. Estes trabalhos tinham como objetivo estudar a influência de alguns parâmetros da carga rápida no comportamento da bateria e, para aqueles trabalhos que incluem modelos matemáticos, propor modificações na tecnologia de fabricação das placas. Por isso os efeitos da pausa entre os *steps* de carga não foram analisados em profundidade, à pausa foi atribuído simplesmente o mérito de diminuir a polarização causada pelo gradiente de concentração do ácido. Cabe agora fazer um comentário sobre os trabalhos de Valeriot et al: (como também foi assinalado no item 3.2), os bons resultados obtidos durante as cargas rápidas efetuadas nestes trabalhos, foram atribuídos, entre outros fatores, à correção feita no valor de tensão medido durante a recarga (tensão com compensação IR). Devido a esta correção feita, a carga com altas taxas de corrente constante puderam ter seu fim postergado e com isso a recarga termina em menos tempo. Porém, é dito na descrição dos experimentos que a medida na tensão corrigida era feita abrindo o circuito por alguns milissegundos. Dependendo de quanto era esse intervalo de interrupção e também de qual a sua frequência, este tipo de carga pode ser semelhante à carga pulsada com a qual se trabalha atualmente e por isso os bons resultados obtidos naqueles trabalhos poderiam ser analisados por uma ótica diferente, e mais atual, da que foi utilizada originalmente. Porém, o intervalo de permanência em circuito aberto e a frequência de interrupção não estão explícitos em nenhum dos trabalhos citados, logo não é possível fazer nenhuma afirmação.

Existem também pesquisas sobre um tipo de carga que é aparentemente um intermédio entre àquelas descritas no parágrafo anterior (multi *steps* de cc) e a carga pulsada na forma de uma onda quadrada. É a chamada *current interrupt* (CI), onde a diferença para a carga pulsada esta no valor de *on* e *off time*, sendo que na CI esses valores são maiores que vinte segundos enquanto que na carga pulsada

eles são da ordem de centésimos de segundo. V. Srinivasan et al [36] utilizam a CI para simular o comportamento de uma bateria que estivesse sendo usada em um EV e, conseqüentemente, sujeita a cargas e descargas da ordem de segundos. Este trabalho demonstra a importância de se considerar a dupla camada capacitiva ao se modelar matematicamente o comportamento de uma bateria sujeita a curtos períodos de carga, descarga e circuito aberto, que é o caso da carga pulsada. No fim são feitas comparações entre o comportamento real de uma bateria VRLA e o previsto pela solução do modelo. Analisando os resultados, são encontradas algumas discrepâncias que os autores atribuíram à possível limitação da corrente pela difusão de Pb^{2+} na solução. Já R. F. Nelson et al [37] utilizaram a CI para completar a recarga da placa negativa em baterias VRLA. É sabido que nestes tipos de baterias a redução do oxigênio diminui a polarização da placa negativa, dificultando a recarga da mesma, e esta recarga incompleta, após uma série de ciclos, acarreta a sulfatação da placa e o fim da vida útil da bateria. Um aumento na quantidade de sobrecarga simplesmente aumentaria o problema porque no fim da carga toda a corrente na placa positiva vai para a evolução de oxigênio. Neste trabalho foram então realizadas recargas com elevadas correntes (para aumentar a polarização da placa negativa e completar a sua recarga), e com intervalos de circuito aberto entre os *steps* de carga (CI) para a bateria dissipar o calor. Os autores conseguiram triplicar o período de vida útil das baterias VRLA utilizando ciclos parciais de carga e descarga e cargas tipo CI. Aos períodos de circuito aberto (*off times*) durante a carga, foi atribuído apenas o mérito de dissipar o calor gerado.

Svoboda, em seu trabalho de doutorado, fez uso da mesma idéia de terminar a carga da bateria utilizando pulsos para garantir a recarga completa do eletrodo negativo. Tanto as células isoladas quanto as baterias e os conjuntos em série de baterias cicladas com carga rápida tiveram uma vida útil mais longa. Essa vantagem no entanto, não foi tão expressiva quanto aquela obtida por R. F. Nelson et al (que conseguiram triplicar o período de vida útil de baterias VRLA se comparadas com carga convencional). Svoboda obteve um aumento de 40% na vida útil das células simples e de 20% na dos conjuntos de células. É necessário salientar que os procedimentos experimentais eram diferentes (por exemplo, a carga dita convencional no trabalho de R. F. Nelson era composta somente de um *step* de tensão constante tendo a corrente máxima limitada em $0,5C_2$, enquanto que a do trabalho de Svoboda eram três *steps*, o primeiro com corrente constante, o segundo

com tensão constante e mais um *step* com corrente constante).

Uma outra diferença importante nos dois trabalhos que estão sendo discutidos neste momento é a função da carga pulsada no final da recarga. Como dito acima, R. F. Nelson utiliza a carga pulsada (com alta corrente) para garantir a polarização do eletrodo negativo, sendo que os *off times* servem para dissipar calor. Por outro lado, Svoboda utiliza pulsos de intensidade menor (0,2C) e atribui a eficiência da carga pulsada (que na verdade é uma CI devido à ordem de tempo dos *on* e *off times*) à polarização do eletrodo negativo sem aumentar a geração de gases dentro da bateria. Svoboda sustenta suas afirmações mostrando as curvas de potencial durante a carga (de ambas as placas separadamente) e também medindo a geração de gases. Como explicado por Pavlov [28], o efeito da carga rápida na placa negativa é o da diminuição da aceitação de carga pela diminuição da concentração de íons Pb^{2+} (como discutido no item anterior), logo o bom resultado obtido com o uso da carga pulsada no caso dos trabalhos de Svoboda e Nelson poderia estar relacionado com o *off time*, dando o tempo necessário para que as condições de concentração das espécies no meio reacional se restabeleçam. Porém, Pavlov estudou a placa negativa isolada e não em uma VRLA (como os outros dois autores) portanto é provável que ambos os fenômenos (diminuição da aceitação de carga devido ao Pb^{2+} e polarização insuficiente da placa negativa) ocorram em conjunto.

Até o momento, os trabalhos discutidos mostram o eletrodo negativo como principal beneficiado pelo uso de carga pulsada, sendo que a única vantagem para o eletrodo positivo é que a carga pulsada diminui a quantidade de oxigênio gerado e com isso a formação de bolhas que quebram o PAM, o que diminui a vida útil da bateria. Mas a carga pulsada, assim como a carga rápida discutida no item 2.4, também pode ser utilizada para evitar a perda de capacidade prematura (PCL), marcada por modificações na morfologia da placa positiva. Lam et al realizaram vários experimentos neste sentido [26]. Utilizando células montadas com placas próprias, foram estudados os efeitos da carga pulsada na cristalinidade do PAM e também na camada de corrosão (PbO) entre o material ativo e a grade. Foi mostrado que o PAM, após alguns ciclos de carga e descarga, apresenta aglomerados de pequenos cristais irregulares, tanto para placas cicladas com carga convencional (um único *step* de corrente constante), quanto com carga pulsada. Essa morfologia permaneceu inalterada por mais tempo nas placas cicladas com

carga pulsada. Após o fim da vida útil o PAM havia se modificado para cristais maiores e mais definidos nas placas cicladas com corrente constante. O mesmo ocorreu para placas cicladas com corrente pulsada, porém os cristais eram menores. Essa diferença foi explicada sugerindo que o sobrepotencial para aplicação dos pulsos é maior do que aquele durante a carga normal, isso faz com que se formem mais núcleos de PbO_2 , gerando cristais de menor tamanho. No caso da camada de corrosão, nas placas carregadas com corrente pulsada, além de apresentarem uma espessura menor que aquelas verificadas nas placas cicladas com corrente constante, também eram descontínuas, em forma de “ilhas”. Com isso a resistência da placa diminui. A soma destes fatores permitiu explicar o aumento na vida útil das placas cicladas com corrente pulsada. Foram testadas placas com diferentes composições de grade e de material precursor, mas de modo geral o mesmo comportamento foi verificado em todos os experimentos, a carga pulsada aumenta a vida útil das baterias, além de diminuir o seu tempo de recarga em, aproximadamente, uma ordem de grandeza.

Poucos trabalhos foram realizados no sentido de explicar porque a carga pulsada é mais eficiente. S. C. Kim e W.H. Hong [38] desenvolveram um modelo matemático para estudar o efeito do *off time* e também de pulsos de despolarização (de descarga) na carga pulsada. A solução do modelo mostra que o uso de períodos de repouso (*off times*) diminui o gradiente de concentração do ácido no interior da célula durante a carga. Isso diminui a resistência da célula, aumentando a aceitação de carga. E o uso de pulsos de despolarização (descarga) durante os *off times* já foi usado anteriormente por Podrazhansky e Popp [39] para reduzir a resistência interna da bateria durante a carga. A inclusão destes pulsos de despolarização no modelo de Kim e Hong diminuiriam ainda mais o gradiente de concentração na célula, de modo que cargas com pequenos *off times* e pulsos de despolarização apresentaram perfis de concentração de ácido semelhantes a cargas com grandes *off times* sem pulso de despolarização, aumentando a eficiência do processo. Os períodos de repouso utilizados nas simulações de Kim e Hong variaram entre 3 e 23 segundos.

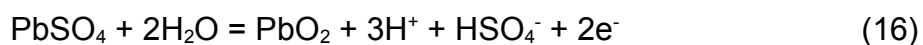
A falta de modelos para explicar a carga pulsada foi levantada por Groiss, Döring e Garche [25] em um trabalho onde os autores inclusive criticam os modelos existentes que se baseiam na difusão de espécies em solução, afirmando que o transporte de íons por difusão não pode ser intensificado pelo uso de corrente

pulsada.

Dois anos depois, esses mesmos autores, em conjunto com Y. Guo, publicaram o único trabalho na tentativa de explicar o mecanismo da carga pulsada [27]. Neste trabalho o alvo dos estudos foram placas positivas de baterias VRLA 4,2 Ah e foram utilizados três regimes diferentes de carga pulsada. A corrente média para todos os regimes foi de 15,5 A sendo que no regime denominado Regime Um teve $t_{on\ time} = t_{off\ time} = 100\ ms$. O Regime Dois foi praticamente igual, diferente apenas por um pulso de descarga de 10 ms adicionado no fim do *off time*. O Regime Três teve $t_{on\ time} = 100\ ms$, o tempo do pulso de descarga foi de 5 ms, até 50% de SOC o $t_{off\ time} = 45\ ms$, entre 50 e 80% SOC $t_{off\ time} = 95\ ms$ e após 80% SOC o *off time* foi aumentado gradualmente até 1 s.

Os autores identificaram (propuseram) três tipos de etapas determinantes durante a carga, todos processos difusionais. A primeira etapa limitante proposta foi a difusão de átomos de oxigênio através da camada de passivação (PbO_n) entre a grade e o material ativo. Considerando o modelo de Pavlov [33] a estrutura da placa positiva composta de $Pb/PbO_n/PbO_2/PbO(OH)_2/H_2SO_4$) Guo et al lembraram que no início da carga a camada de PbO_n apresenta uma baixa condutividade, logo desempenha um papel importante no início carga (para $n < 1,3$, sendo que n aumenta ao longo da carga e para $n > 1,5$ a esta camada apresenta uma condutividade semelhante a do PbO_2).

Então assumindo que a difusão de átomos de O é o fator limitante no início da carga, os autores resolveram a segunda lei de Fick, com as seguintes condições inicial e de contorno: $C(x,0) = C^0$, $(\partial C/\partial x)_{x=0} = i(t)/nFD$ e considerando que as reações



e



obedecem a lei de Nernst, foi encontrada uma relação teórica linear entre o potencial e $t^{1/2}$. Como o potencial da placa positiva durante o *off time*, no início da carga obedece a essa relação foi proposto que a difusão de átomos de O através da camada de passivação é de fato o que limita a carga.

Ainda no trabalho de Guo et al, analisando o gráfico de potencial em função do tempo da carga completa, foi verificado que a curva apresenta uma queda

abrupta seguida de um mínimo. Considera-se então que a camada de PbO_n já apresenta uma condutividade alta e não é mais o que limita a carga pulsada. Assumiu-se então que o que limita a carga nesta etapa é a difusão do íon bissulfato na superfície de reação (no interior dos poros). Na análise matemática deste processo difusional não foram analisados os pulsos isoladamente, como foi feito anteriormente, e sim toda a curva de carga correspondente à parte que se assumiu como limitada pela difusão do bissulfato. E ainda por cima foi considerado apenas o potencial no fim do *on* e do *off time* contra o tempo de carga, fazendo algumas modificações na expressão de $i(t)$.

Resolvendo novamente a segunda lei de Fick com as mesmas condições inicial e de contorno que anteriormente, uma série temporal modificada para $i(t)$ e considerando desta vez apenas a reação 1 (de oxidação do sulfato de chumbo a PbO_2) obteve-se uma relação do tipo:

$$\exp(19,2 E_p) = b t^{1/2} \pm k$$

Onde E_p é o potencial da placa positiva, b e k são constantes. O gráfico de $\exp(19,2E_p)$ contra $t^{1/2}$, utilizando os dados experimentais, com t variando entre 100 e 300 s resultou em uma reta efetivamente, sendo que região de linearidade e a inclinação variaram ligeiramente para os diferentes regimes de carga, dando suporte à conclusão dos autores.

O potencial da placa durante a carga sobe continuamente após o mínimo e desta forma atinge um limite superior para o potencial. A partir deste ponto a carga passa de uma galvanostática para uma potenciostática. Partindo da idéia que após um determinado SOC o gradiente de concentração já deve se estender desde o interior dos poros até a superfície da placa, assume-se que a difusão do HSO_4^- através dos microporos até a superfície do eletrodo passa a ser a etapa determinante. E como a corrente média é proporcional a $t^{1/2}$ os autores concluíram que o fim da carga, mesmo sendo uma potenciostática é controlada pela difusão dos íons bisulfato.

Com essas afirmações os autores reviram a sua própria idéia de que a carga pulsada não influencia a difusão dos íons em solução [25].

A idéia de duas etapas limitadas pela difusão de íons HSO_4^- foi verificada abrindo o circuito após o período de carga potenciostática e acompanhando o

potencial da placa. Resolvendo novamente a segunda lei de Fick com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$C(x,0) = C^S - (C^S - C^0) \operatorname{erf}(0,5 \times D^{-1/2} \tau^{-1/2}) \quad (18)$$

$$(\partial C(x,t)/\partial t)_{x=0} = 0 \quad (19)$$

sendo que C^S é a concentração na superfície de reação, C^0 é a concentração no seio da solução e τ é o tempo de duração da etapa potencioestática, antes de abrir o circuito. A partir destas equações, encontra-se a seguinte relação para o potencial da placa em função do tempo de circuito aberto.

$$\exp(19,2 E_p) = -b t^{1/2} + k$$

Colocando os resultados experimentais num gráfico de $\exp(19,2E_p)$ vs $t^{1/2}$, os autores encontraram duas regiões lineares distintas (ver Fig. 12), uma delas de 0 a 100 s, a qual foi atribuída à difusão do bisulfato na superfície de reação e uma outra entre 900 e 10000 s que foi atribuída à difusão do bissulfato desde a superfície dos microporos até a superfície do eletrodo.

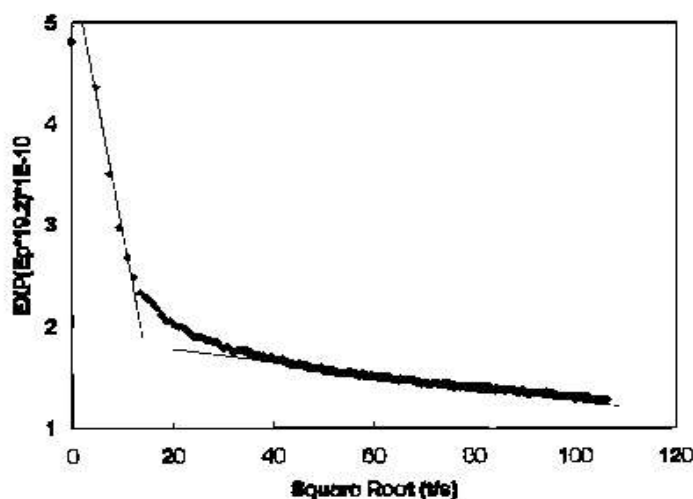


Figura 12. Representação gráfica da relação entre $\exp(19,2E_p)$ e $t^{1/2}$ para circuito aberto após uma carga potencioestática. Trabalho de Guo et al [27].

Este último trabalho foi discutido mais profundamente por ser o único que apresenta um modelo para o mecanismo de reação durante a carga pulsada. Mas

alguns pontos não foram levados em consideração pelos autores, como por exemplo a difusão do Pb^{2+} citada por V. Srinivasan [33]. E o fato de que a difusão através dos poros (processo difusivo que, segundo Guo, limita o fim da carga) não poder ser visto do mesmo modo que o de um eletrodo plano, como foi feito. Já as aproximações da camada de PbO_n e da superfície de reação a eletrodos planos são mais plausíveis pois as camadas de difusão nestes casos são bem pequenas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados três tipos diferentes de experimentos nesta dissertação e serão descritos separadamente.

3.1 ESTUDO DA DIFUSÃO DO ÍON Pb^{2+} EM SOLUÇÃO AQUOSA.

Esse estudo foi realizado utilizando *steps* galvanostáticos aplicados sobre um eletrodo plano de chumbo puro (99,999%) em uma solução de $Pb(NO_3)_2$, $NaNO_3$ e HNO_3 . A determinação da concentração dos componentes da solução utilizada nesta etapa dos experimentos está descrita no item 4.1 (Resultados e Discussão), isso porque envolve uma série de resultados preliminares. Foram utilizados reagentes MERCK e água Milli Q na preparação das soluções.

O eletrodo, uma haste cilíndrica de 0,938 cm de diâmetro e aproximadamente 1,7 cm de altura, foi embutido em resina epoxi de cura lenta, preparada com uma razão entre resina e catalisador (endurecedor) de 3:1 respectivamente. Foi deixada uma superfície circular exposta de, aproximadamente, 0,690 cm² no eletrodo de chumbo. O contato elétrico entre o chumbo e o meio externo foi feito através de uma haste de cobre com 0,360 cm de diâmetro de, aproximadamente, 12 cm de altura.

Foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos, sendo o contra eletrodo uma chapa de platina de, aproximadamente, 3 cm² e para referência um eletrodo saturado de calomelano (SCE).

Para a realização dos *steps* galvanostáticos foi utilizado um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 20. Antes do conjunto diário de medidas a solução era desaerada com N_2 por 30 minutos, sendo que durante o experimento era mantido um fluxo de N_2 entre a superfície da solução e a tampa da célula eletroquímica. Antes de cada medida o eletrodo era lixado com lixa nº 600, enxaguado com água Milli Q e seco com papel absorvente macio. O eletrodo era imerso na solução cuidadosamente para evitar que bolhas de ar se fixassem na superfície do chumbo. Cada medida consistia na imediata aplicação de uma corrente constante ao sistema, acompanhando o seu potencial. Foram realizadas várias medidas para diferentes densidades de corrente de redução. A Fig.13 apresenta um exemplo do tipo de transiente obtido e também mostra a

reprodutibilidade do processo de lixamento, visto que as três medidas foram feitas com os mesmos parâmetros (densidade de corrente e composição da solução).

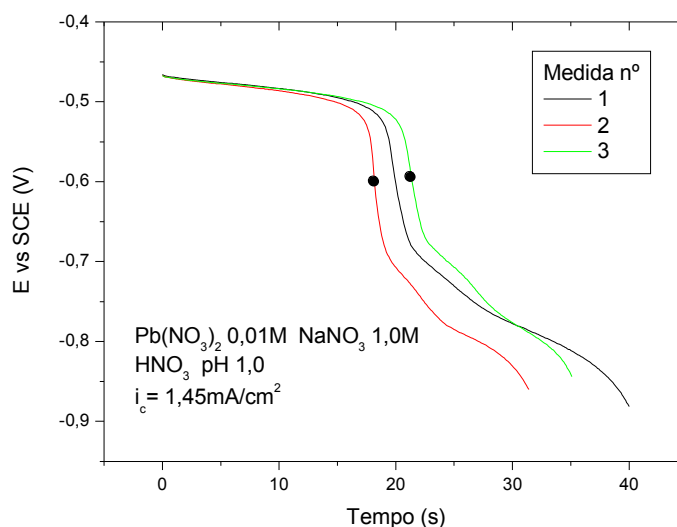


Figura 13 – Típico transiente E vs t para um *step* galvanostático aplicado num eletrodo plano de chumbo em solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M, NaNO_3 1,0 M e HNO_3 pH = 1,0. $i_c = 1,45 \text{ mA/cm}^2$ (catódica). As medidas, realizadas nas mesmas condições, permitiram ter uma idéia da reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Nesta etapa dos experimentos o objetivo foi a determinação do tempo de transição para a reação de redução do chumbo (II). Esta redução é vista no primeiro patamar de potencial da Fig. 13 (como será explicado no item 4.1) e o tempo de transição é indicado pelos pontos pretos sobre as curvas. O desvio obtido foi de, aproximadamente, 15%. A interpretação dos potenciais, bem como a determinação do tempo de transição da reação de redução, estão discutidos no item 4.1. No gráfico da Fig. 13 utilizou-se i_c (corrente de carga) para designar a corrente de redução aplicada ao eletrodo de chumbo. Esta notação se deve à analogia feita com baterias chumbo ácido, onde o eletrodo de chumbo é o negativo e a carga do eletrodo negativo é a redução do Pb^{2+} sobre o chumbo metálico.

3.2 CRESCIMENTO E REDUÇÃO DE UM FILME DE PbSO_4 SOBRE UM

ELETRODO PLANO DE CHUMBO

Utilizando o mesmo eletrodo de chumbo descrito no item anterior, foi estudada a redução de um filme de sulfato de chumbo em ácido sulfúrico 4,6 M. Este estudo foi realizado utilizando corrente constante e também corrente pulsada, sendo que a fonte de corrente utilizada foi um potenciostáto galvanostato modelo PAR 283. O eletrodo de referência neste caso foi um Hg/HgSO₄/H₂SO₄ na mesma concentração que a solução de trabalho (4,6 M). No preparo da solução foi utilizado ácido sulfúrico MERCK e água Milli Q.

Antes de cada medida o eletrodo era lixado com lixa nº 600, enxaguado com água Milli Q, seco com papel absorvente e então imerso polarizado na solução de ácido sulfúrico. Esta imersão é feita utilizando uma célula de quatro eletrodos da seguinte forma: são utilizados dois eletrodos de trabalho, primário (que é onde ocorre a reação de interesse) e o secundário, que tem a função de fechar o circuito junto com o contra eletrodo. Antes de se iniciar o experimento, o eletrodo de trabalho primário se encontra fora da solução. O potenciostáto/galvanostáto é acionado de forma que uma pequena corrente catódica flui entre o contra eletrodo e o de trabalho secundário (no presente caso $-0,2\text{mA/cm}^2$). Somente após o início da passagem da corrente que o eletrodo de trabalho primário é imerso na solução (retirando-se o secundário). Como os eletrodos de trabalhos são curto circuitados antes do início do experimento, no momento em que o primário é imerso ele já está polarizado em um potencial catódico, o que impede a formação de PbSO₄ na sua superfície. Como quarto eletrodo foi utilizada outra haste de chumbo e a corrente de $-0,2\text{mA/cm}^2$ era mantida por mais dois minutos antes de se iniciarem as medidas a fim de reduzir eventuais cristais de sulfato e filmes de óxido que pudessem ter se formado.

Após este procedimento de limpeza o filme de PbSO₄ era crescido galvanostaticamente e então submetido a ciclos de carga e descarga (também galvanostáticos) entre os potenciais de corte de $E_c = -1,1\text{ V}$ e $E_d = -0,7\text{ V}$. Após os ciclos, o filme de sulfato era reduzido, hora com corrente constante, hora com corrente pulsada. As densidades de corrente utilizadas estão descritos no item 4.1.

3.3 ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA CARGA PULSADA DE PLACAS POROSAS DE BATERIAS CHUMBO ÁCIDO.

As placas porosas, tanto as positivas quanto as negativas, utilizadas nesta parte dos experimentos foram placas empastadas retiradas de baterias comerciais do tipo seco carregadas. As suas características principais estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Resumo das informações sobre as placas porosas

	Positivas	Negativas
Capacidade C_{20} (Ah)	$1,6 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,3$
Massa de material ativo (g)	$15,8 \pm 0,8$	$9,7 \pm 0,3$
Dimensões (mm x mm x mm)	$43,7 \times 58,4 \times 2,2$	$57,7 \times 43 \times 1,4$

Os valores de capacidade C_{20} da Tabela 1 foram obtidos experimentalmente.

As placas a serem estudadas (eletrodos de trabalho) eram montadas em béqueres de 300 mL entre duas outras de sinal oposto (contra eletrodos) e eram fixadas em chapas circulares de poliestireno (que serviam como tampas para os béqueres). A tampa mantinha uma distância fixa entre as placas de, aproximadamente, 1,7 cm. O contato elétrico entre as placas e a fonte de corrente era feito através de uma haste de chumbo soldada às placas. O potencial do eletrodo de trabalho é referido sempre ao de $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 M. A Fig. 14 mostra uma representação esquemática da montagem das células.

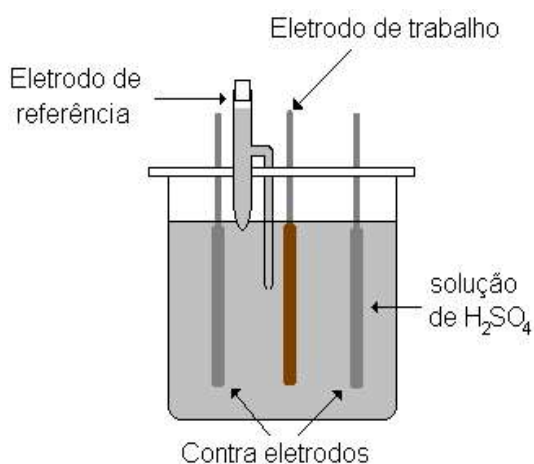


Figura 14 – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nas medidas de eficiência da carga pulsada em placas porosas. Vista frontal.

Os contra eletrodos eram curto circuitados para garantir a distribuição homogênea de corrente em ambos os lados do eletrodo de trabalho.

Antes de se iniciar as medidas utilizando o regime de carga pulsada, as placas eram cicladas com cargas e descargas a corrente constante, a fim de estabilizar sua capacidade e determinar seu valor em regime de 20 h de descarga. As cargas, nesses ciclos, eram feitas com baixas densidades de corrente, de tal modo que, para um fator de recarga de 1,15, elas duravam não menos que 18 h.

A explicação do procedimento utilizado para determinar a eficiência de uma determinada carga pulsada será feito com o auxílio da Fig 15, onde estão representados o potencial e a carga (Ah) de uma placa durante a descarga previa, a carga pulsada seguinte e mais uma descarga posterior. A curva em preto é a carga e seu valor é lido no eixo da direita enquanto que a curva azul é o potencial e seu valor deve ser lido no eixo da esquerda.

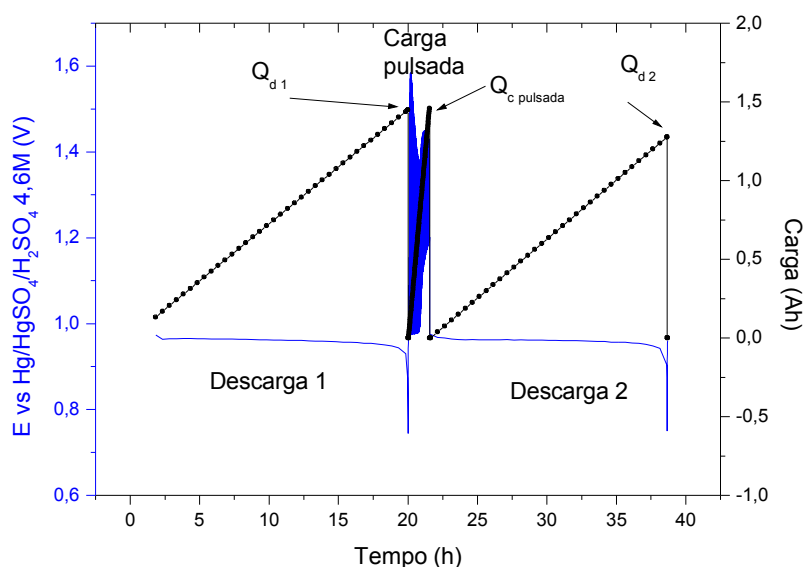


Figura 15 –Exemplo da determinação da eficiência de uma carga pulsada.

Levando em consideração a quantidade de carga elétrica fornecida à placa por pulso (igual ao produto $I \times t_{on}$), o tempo da recarga foi determinado de tal modo que a placa recebesse uma quantidade de carga igual àquela fornecida na última descarga ($Q_{c \text{ pulsada}} = Q_{d1}$, pontos marcados por flechas na Fig 15). No exemplo da Fig. 15 esse valor é 1,45 Ah. Em seguida a placa era descarregada até o seu potencial de corte com a mesma corrente da descarga previa à carga pulsada (descarga 2, Fig. 15). Comparando os valores de capacidades obtidos (Q_{d2}/Q_{d1}),

determinava-se a quantidade carga que a placa efetivamente assimilou durante a carga pulsada. Na Fig. 15, Q_{d2} foi de 1,28 Ah, logo a eficiência do algoritmo de carga mostrado foi de 88%.

Haja visto que para se determinar a eficiência de uma recarga é necessário conhecer a capacidade C_{20} da placa, este valor não pode variar muito com os ciclos. É sabido que a placa perde capacidade ao longo dos ciclos e, no presente trabalho, quando o valor desta diminuição ultrapassava 8% do valor inicial da capacidade a placa era descartada.

Esse é o motivo pelo qual a quantidade de dados experimentais para placas porosas positivas é maior que para as negativas (como será visto nos itens 4.3.1 e 4.3.2). As placas negativas perdem capacidade muito mais rápido que as placas positivas. A sua vida útil no sistema utilizado neste trabalho, não ultrapassou 4 ciclos com carga pulsada, sendo que no fim as placas apresentavam um aspecto de completa deterioração, como pode ser visto na Fig. 16.



Figura 16 – Aspecto de uma placa negativa após 3 ciclos de carga pulsada (mais 8 ciclos com carga convencional em 18 h para estabilização da capacidade).

Outros pesquisadores também obtiveram resultados semelhantes, onde placas negativas cicladas em regimes pulsados, sem estarem submetidas a compressão, como num vaso de uma bateria, apresentaram uma vida útil muito menor que a esperada [28].

Para que os resultados obtidos possam ser analisados corretamente é importante ainda que seja explicado o modo como a fonte de corrente utilizada na carga pulsada faz a aquisição de dados. O equipamento utilizado para as cargas

pulsadas e convencionais foi o MBT5-05-16 da DIGATRON. A aquisição de dados é feita da seguinte maneira: Os sete primeiros pontos de um *step* (qualquer que seja, pulsado ou contínuo) são gravados com a maior velocidade possível do equipamento (um ponto a cada 20 μ s) e mais um ponto é gravado no fim do *step*. No presente caso, cada *on time* é um *step* e também cada *off time*. A Fig. 17 resume o que foi explicado neste parágrafo.

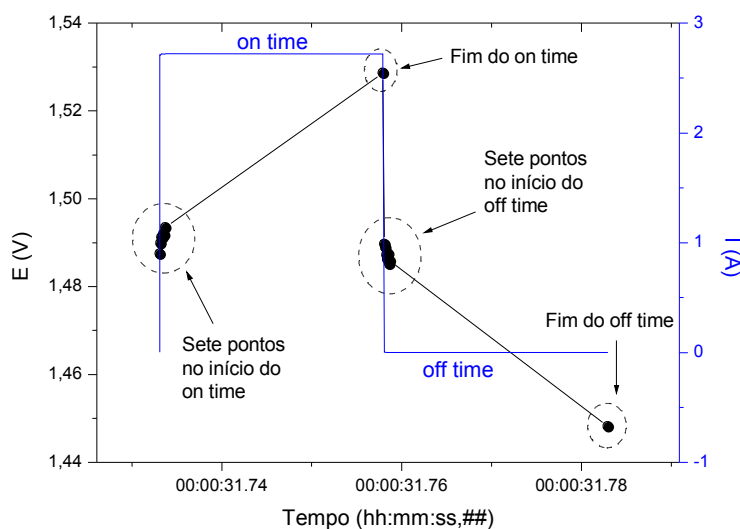


Figura 17 - Exemplo de como o MBT5-05-16 faz a aquisição de dados durante os pulsos. A curva em azul é a corrente durante um pulso e seu valor é lido no eixo da direita, enquanto que a curva em preto é o potencial da placa e seu valor é lido no eixo da esquerda.

A aquisição não é feita constantemente, e sim uma vez a cada intervalo de tempo selecionado pelo usuário na hora da programação do equipamento. Ou seja, se for selecionado um intervalo de um minuto para a aquisição, o equipamento grava os 16 pontos da forma descrita acima (Fig 17) uma vez por minuto. E devido à diferença nos intervalos de tempo envolvidos (entre os pontos de um pulso e entre os pulsos), numa curva de E contra t de uma carga completa, cada pulso tem a aparência de uma linha vertical. Como pode ser visto na Fig. 18.

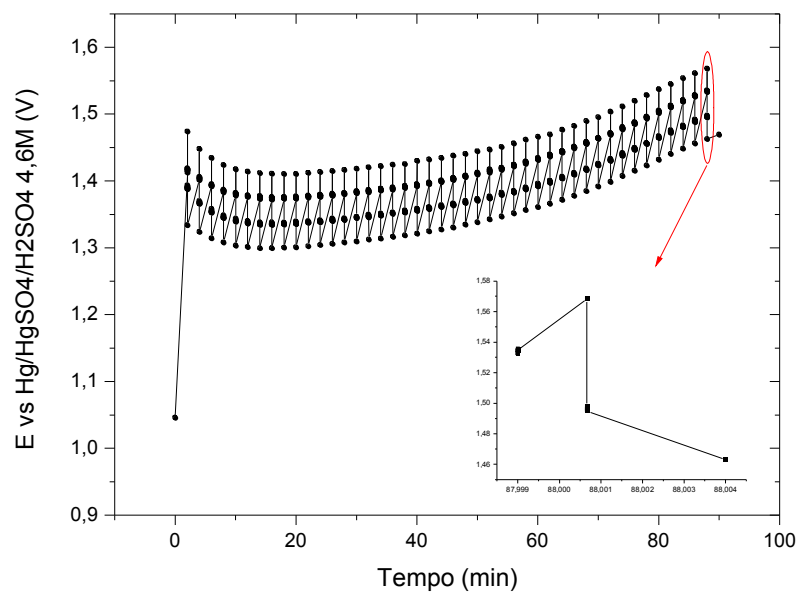


Figura 18 – Exemplo de aquisição de dados do MBT5-05-16 durante uma carga completa. Uma aquisição a cada 2 minutos. Ampliação de um pulso isolado no detalhe.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como visto nos itens anteriores, este trabalho está dividido em três partes, e este capítulo irá apresentar os resultados destas etapas separadamente. Primeiro será mostrado o que foi obtido nos estudos sobre a difusão do íon Pb^{2+} isoladamente em solução aquosa. Em seguida estão os resultados dos experimentos sobre a redução do PbSO_4 em eletrodos planos de chumbo puro (em ácido sulfúrico). E, por último, serão discutidos os resultados para os eletrodos porosos.

4.1 ESTUDO DA DIFUSÃO DO ÍON Pb^{2+} EM SOLUÇÃO AQUOSA

O objetivo desta primeira parte do trabalho foi estudar a difusão do íon chumbo (II) em solução. A princípio, foi determinado qual o melhor sistema para fazê-lo, em seguida o estudo prosseguiu utilizando saltos galvanostáticos e medindo o tempo de transição para a reação de redução do chumbo (II) com diferentes densidades de corrente. Foi utilizado um modelo matemático que se ajustasse a estes dados de tempo de transição vs densidade de corrente. O tempo em circuito aberto, necessário para que se pudesse aplicar um segundo salto galvanostático de redução (*off time*) com uma duração semelhante ao primeiro, foi determinado experimentalmente. Seguindo este método foi possível determinar um algoritmo para a deposição pulsada de chumbo (II) sobre chumbo metálico, de elevada eficiência, baseado na difusão do chumbo (II).

O sistema inicial era composto de um eletrodo plano de chumbo (99,999%), eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, em uma solução de ácido sulfúrico saturada de PbSO_4 , a fim de simular o ambiente real de uma bateria.

A Figura 19 mostra uma série de curvas de potencial, que são respostas do sistema a uma série de *steps* galvanostáticos. As curvas em vermelho e em preto foram realizadas numa solução de H_2SO_4 4,6 M saturada de PbSO_4 (5×10^{-6} M). A curva em verde foi obtida em uma solução similar, porém sem PbSO_4 .

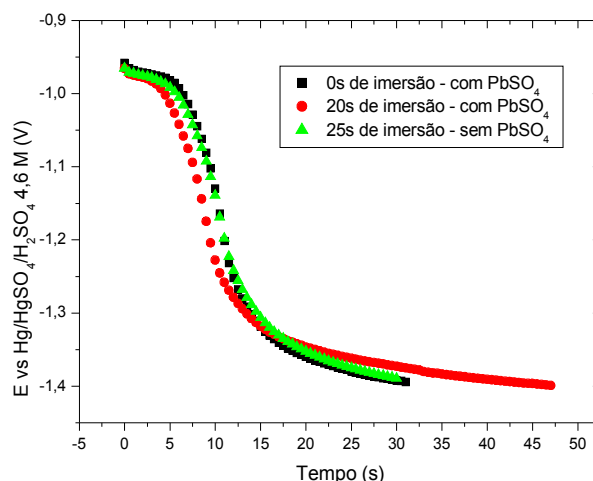


Figura 19 – Curva de E vs t para um *step* galvanostático ($i_{\text{redução}} = -0,75 \text{ mA/cm}^2$) sobre o eletrodo de chumbo (99,999%) imerso em solução de H₂SO₄ 4,6 M. Eletrodo de referência Hg/HgSO₄/H₂SO₄ 4,6 M, área geométrica do eletrodo 0,69 cm².

A Fig. 19 mostra um patamar em -0,97 V seguido de uma queda até um segundo patamar em -1,4 V, que corresponde à reação de evolução de H₂ [42].

O primeiro patamar da Fig. 19 (de aproximadamente 5 s) corresponde ao potencial de redução do Pb²⁺ [40] e sua duração estaria ligada ao fluxo deste íon até a superfície do eletrodo. Considerando que o Pb²⁺ deve difundir a partir do seio da solução até a superfície do eletrodo, cálculos teóricos (Equação de Sand, como visto no item 2.1 e como será aplicada no item 4.1.2), considerando o valor de intensidade de corrente e concentração de Pb²⁺ utilizados, mostram que o primeiro patamar deveria ter uma duração cerca de cinco ordens de grandeza menor. Isso indica que o fenômeno verificado na Fig. 19 não é a difusão do Pb²⁺ do seio da solução.

Como a curva vermelha (onde o *step* de corrente foi aplicado 20 s após a imersão do eletrodo na solução de H₂SO₄ com PbSO₄) e a curva verde (onde o *step* foi aplicado 25 s após a imersão em uma solução *sem* adição de PbSO₄ em pó) são idênticas (considerando a incerteza associada ao processo de lixamento), é possível supor que a grande duração do primeiro patamar, de redução do chumbo (II), se deveria ao consumo de uma camada de PbSO₄ que se forma na superfície do eletrodo e não à difusão deste íon a partir do seio da solução. E como o transiente de potencial foi o mesmo, tanto para o *step* galvanostático aplicado imediatamente

após a imersão do eletrodo no ácido (curva em preto) quanto para o *step* aplicado após esperar 20 s de imersão do eletrodo (curva em vermelho), é possível supor que a camada de sulfato se forma assim que o eletrodo é imerso na solução de ácido sulfúrico.

Com isso foi concluído que o estudo da difusão do Pb^{2+} a partir do seio da solução não pode ser feito na presença de ácido sulfúrico.

Para resolver este problema foi escolhida uma solução de nitrato de chumbo (devido a sua boa solubilidade) e nitrato de sódio, como eletrólito suporte. Porém, os resultados iniciais (que serão apresentados no próximo item) mostraram que trabalhar com tal sistema requer vários cuidados, inclusive na interpretação dos resultados.

4.1.1 Determinação da composição da solução de trabalho

A Fig. 20 mostra as respostas de potencial contra o tempo, para saltos galvanostáticos catódicos aplicadas no eletrodo plano de chumbo puro, para diferentes valores de pH da solução de $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M e NaNO_3 1,0 M), sendo que o pH foi variado com ácido nítrico.

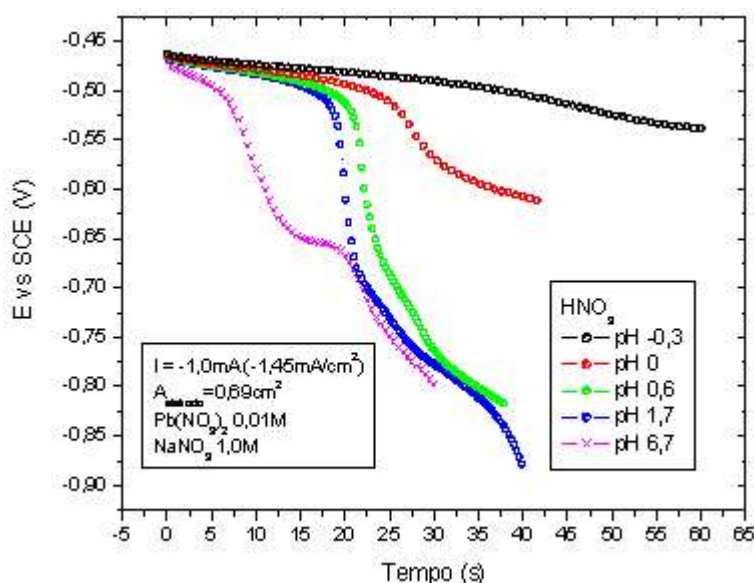


Figura 20 – Variação de E vs t para cargas galvanostáticas aplicadas ao eletrodo plano de chumbo puro, para diferentes valores de pH da solução de $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M e NaNO_3 1,0 M) sendo que o pH foi variado com ácido nítrico. $i_{\text{redução}} = 1,45 \text{ mA/cm}^2$, área geométrica do eletrodo 0,69

cm², eletrodo de referência calomelano saturado (SCE).

De acordo com o diagrama de Pourbaix (Fig. 21) a reação de redução de chumbo (II) ocorre em -0,45 V (vs SCE), que é onde se localiza o primeiro patamar de potencial das curvas da Fig. 20. A evolução de H₂ ocorre em um potencial menos catódico do que a redução do Pb²⁺, mas devido a sua cinética lenta, ela não é relevante, e o sobrepotencial para que passe a ser significativa (potencial do segundo patamar) varia com a concentração de H⁺. Isso fica evidente nas curvas preta e vermelha (pH -0,3 e 0 respectivamente), onde o patamar da segunda reação é bem mais anódico do que para as outras. A curva em lilás, com pH 6,7 (curva representada com símbolos “X”) corresponde ao teste na solução de nitrato de chumbo e de sódio sem a adição de ácido nítrico. Neste caso observa-se que o primeiro patamar é bem menor que o das outras curvas, é mais inclinado e se observa que existe um patamar intermediário no potencial de -0,65 V.

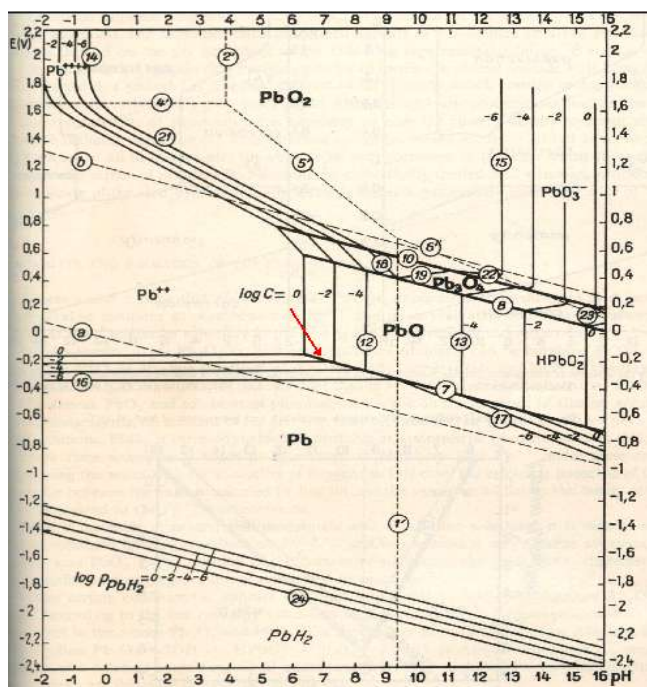


Figura 21 –Diagrama de Pourbaix para chumbo em água [41]. A seta vermelha mostra a situação de pH e [Pb²⁺] em que se encontra o sistema durante o transiente de potencial mostrado na curva lilás da Fig. 20. Lembrando que o potencial na Fig. 20 é dado em relação ao SCE e na Fig. 21 é dado contra o eletrodo normal de hidrogênio (NHE).

O patamar intermediário visto na curva com pH neutro foi atribuído à reação de redução de uma camada de PbO, espécie que é estável em valores de pH

levemente básicos e que, como pode ser visto na Fig. 21, sofre redução em valores mais catódicos que o Pb^{2+} . A seta vermelha, na Fig 21, mostra a situação de pH e $[\text{Pb}^{2+}]$ em que se encontra o sistema durante o transiente de potencial mostrado na curva roxa da Fig. 20.

Os sistemas eletroquímicos utilizados nos testes representados pelas demais curvas da Fig. 20 foram tamponados pelo ácido nítrico.

Com o que foi visto até o momento é possível sugerir, inicialmente, que o sistema ideal para se tratar a difusão do chumbo (II), seja uma solução de nitrato de chumbo, numa concentração tal que seja possível verificar o seu patamar de redução, e utilizar nitrato de sódio como eletrólito suporte, e ácido nítrico para manter o pH num valor ácido, porém acima de 0.

Então, foi proposto que o patamar em -0,75 V nas curvas azul e verde da Fig. 20 é a redução do NO_3^- para NO_2^- , [40].

Foi realizado um outro experimento para esclarecer uma outra questão que surgiu devido à necessidade de utilizar ácido nítrico em concentração elevada (pH ~ 1). Neste caso, o próprio ácido pode cumprir o papel de eletrólito suporte. Qual a influência desta mudança na resposta do sistema? O experimento foi simplesmente repetir um *step* galvanostático sobre o eletrodo de chumbo plano em uma solução de HNO_3 e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, sem o NaNO_3 . O resultado obtido, comparado com o resultado obtido anteriormente (para solução com NaNO_3), se encontra na Fig. 22.

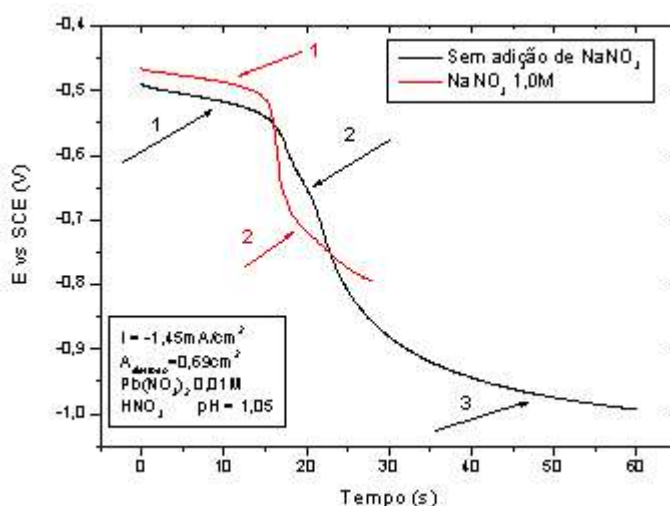


Figura 22 – Curva de potencial em função do tempo para uma galvanostática aplicada sobre um eletrodo plano de chumbo solução $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e HNO_3 . A curva preta obtida em uma solução sem a adição de NaNO_3 e

a curva em vermelho obtida em uma solução com 1,0 M NaNO_3 .

As setas marcadas com o número “1” na Fig. 22 indicam o patamar de redução do chumbo (II) nos dois sistemas diferentes. A duração do primeiro patamar em ambas as curvas foi semelhante, porém o valor do potencial de patamar foi diferente, indicando que a redução do chumbo (II) foi levemente afetada. O terceiro patamar (o de evolução de H_2 , assinalado pela seta 3 na curva preta) não foi visto na curva vermelha (com NaNO_3 1,0M), devido à curta duração deste experimento. Nesta experiência não foi determinada qual a reação responsável pelo patamar intermediário, mostrado em ambas as figuras pela seta 2. Mas é possível notar que ela é sensível à presença do NaNO_3 pois na curva em vermelho o patamar tem uma duração maior e aparece em um potencial mais catódico que na curva em preto (sem adição de NaNO_3). Logo o uso de NaNO_3 tem um efeito benéfico no estudo da redução do Pb^{2+} por facilitar a separação entre os dois primeiros patamares de potencial, apesar de que o motivo para isso não foi estudado no presente trabalho.

Com o que foi discutido até o momento, determinaram-se os parâmetros necessários para que se possa estudar a difusão do íon chumbo (II), a saber: utilizar um eletrólito suporte para inibir o transporte do íon chumbo (II) por migração e para minimizar o efeito de variação de densidade próximo à superfície do eletrodo; utilizar um pH ácido para tamponar o sistema porém que não seja menor do que zero, para evitar os problemas vistos nas curvas preta e vermelha da Fig. 20. Levando tudo isso em consideração, os resultados mostrados no restante deste item foram obtidos para um sistema com a seguinte composição: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M, NaNO_3 1,0 M e HNO_3 pH 1,0.

4.1.2 Tempo de transição para a redução do íon chumbo (II) – Equação de Sand

A Fig. 23 mostra alguns transientes de E em função de t para ilustrar os resultados obtidos nos experimentos para a determinação do tempo de transição para diferentes valores de corrente de redução (i_c).

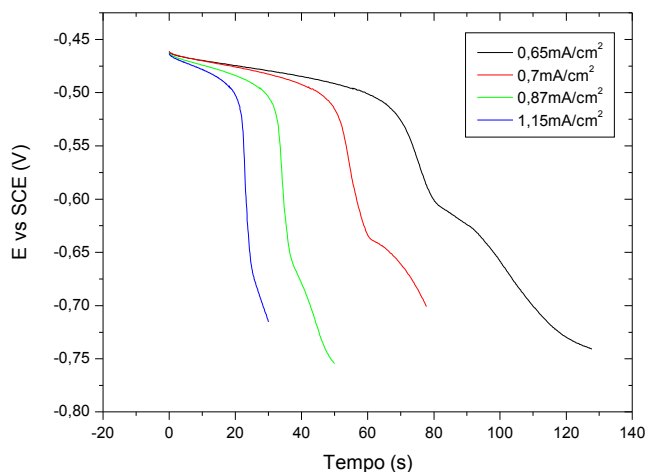


Figura 23 – Transiente de potencial típico para um salto galvanostático catódico. Eletrodo de chumbo puro (99,999%), numa solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,01 M), NaNO_3 (1,0 M) e HNO_3 (pH 1,05). Área geométrica do eletrodo $0,69 \text{ cm}^2$.

Na curva de potencial contra tempo, o tempo de transição foi tomado como sendo o intervalo até a inflexão da curva, após o primeiro patamar, pois entende-se que, numa inflexão, há uma mudança numa tendência de comportamento. A Fig. 24 mostra como foi feito para se determinar o ponto de inflexão nas curvas de E vs t .

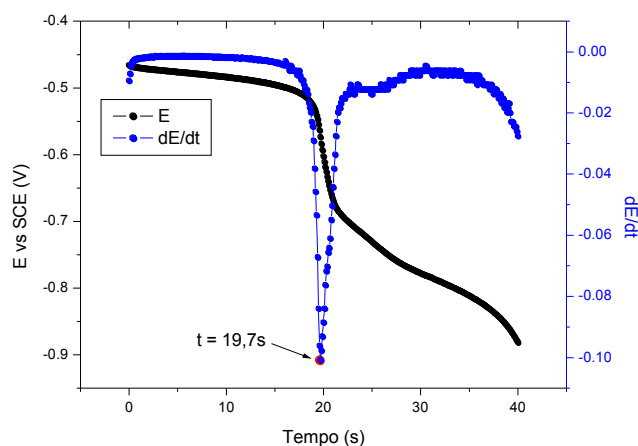


Figura 24 – Gráfico utilizado para a determinação do ponto (tempo) de transição. Na mesma figura são apresentadas as curvas de E vs t e também de dE/dt vs t . Eletrodo de chumbo puro (99,999%), numa solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,01 M), NaNO_3 (1,0M) e HNO_3 (pH1,05). Área geométrica do eletrodo $0,69 \text{ cm}^2$, $i_{\text{redução}} = 1,45 \text{ mA/cm}^2$.

A curva em preto da Fig. 24 é o potencial contra o tempo para um salto galvanostático. A curva em azul é a derivada da curva preta (dE/dt). Um ponto de inflexão na curva de E vs t é um ponto de mínimo na curva de dE/dt vs t . Logo o tempo de transição para o salto galvanostático mostrado na Fig. 24 é 19,7s.

Como visto no item 2.1, para uma reação eletroquímica em solução, controlada por difusão, o tempo de transição se relaciona com a densidade de corrente através da equação de Sand. Como também foi comentado naquele mesmo item, na dedução da equação de Sand são feitas algumas simplificações que podem limitar o seu uso prático. A Fig. 25 mostra a relação entre o tempo de transição e a densidade de corrente tanto para valores de τ calculados pela relação (15) quanto para valores obtidos experimentalmente.

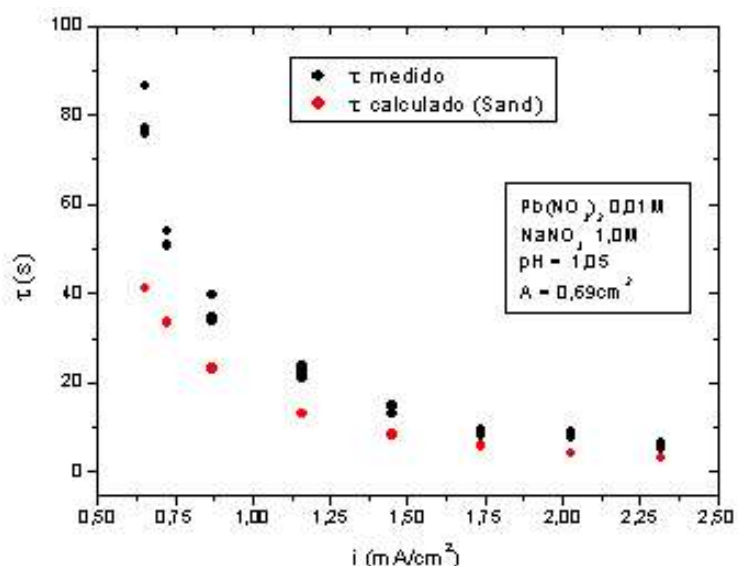


Figura 25 – Tempos de transição vs intensidade de corrente. Os valores medidos experimentalmente são os pontos em preto, enquanto que aqueles em vermelho foram calculados pela equação de Sand. Eletrodo de chumbo puro (99,999%), numa solução de $Pb(NO_3)_2$ (0,01 M), $NaNO_3$ (1,0 M) e HNO_3 (pH1,05). Área geométrica do eletrodo $0,69 \text{ cm}^2$.

É possível ver que para baixas densidades de corrente o tempo de transição calculado é consideravelmente mais baixo que o medido. Isto está de acordo com o que era esperado, pois após, aproximadamente, 30 s [41], o gradiente de concentração que se estabelece entre a superfície do eletrodo e o seio da solução é suficiente para se gerar uma diferença de densidade, e isso por sua vez

inicia um fluxo convectivo na solução próxima a superfície do eletrodo. Para uma corrente de redução acima de $1,25 \text{ mA/cm}^2$, no entanto, os comportamentos experimental e o previsto pela teoria, são semelhantes.

De acordo com a equação de Sand, um gráfico de i vs $\tau^{-1/2}$ deveria ser uma reta com coeficiente linear zero e coeficiente angular $\alpha = FD^{1/2}\pi^{-1/2}C_0$.

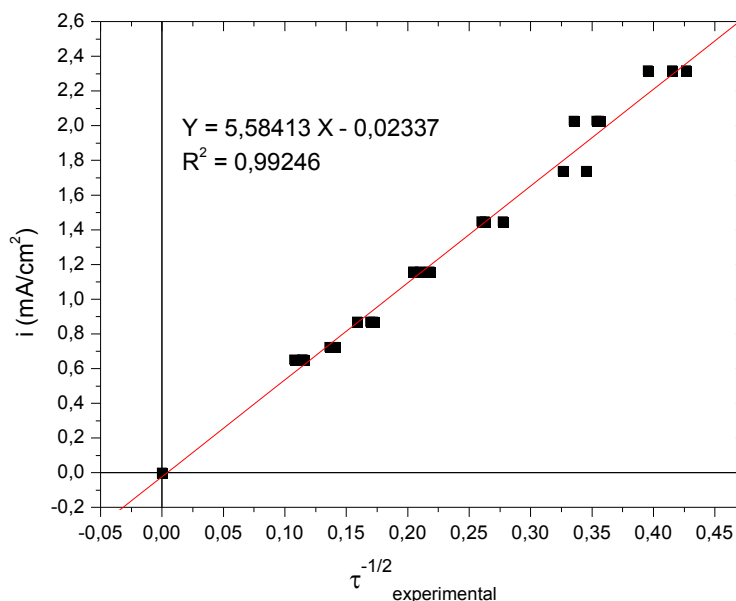


Figura 26 – Regressão linear do gráfico i vs $\tau^{-1/2}$, para o τ medido experimentalmente.

É possível verificar na Fig 26 que o comportamento é satisfatoriamente linear (visto no coeficiente de correlação) e também que o coeficiente linear se aproxima de zero. A partir do coeficiente angular da reta é possível calcular o coeficiente de difusão D do chumbo (II). O valor obtido foi $1,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, que é próximo ao valor utilizado no cálculo do τ teórico e do valor citado na literatura [42]. Isso indica que o fato dos tempos de transição, obtidos experimentalmente, serem valores ligeiramente maiores que os calculados através da equação de Sand, é uma tendência do experimento, e não produto de erros isolados. Em outras palavras, o tempo de transição experimental resultou em valores maiores que o teórico para todas as correntes, porém manteve a linearidade no gráfico i vs $\tau^{-1/2}$, logo manteve a tendência prevista na equação (15). Essa diferença entre os valores medidos e calculados se deve ao fato do coeficiente de difusão medido ser maior que o usado

nos cálculos.

A linearidade no gráfico i vs $\tau^{-1/2}$ e o coeficiente de difusão calculado pela inclinação da reta são duas comprovações de que o primeiro patamar no transiente de potencial mostrado nas Figs. 20, 22, 23 e 24 se trata realmente da redução do Pb^{2+} em solução de $Pb(NO_3)_2$, $NaNO_3$ e HNO_3 .

O potencial de redução do chumbo (II) nestas condições ficou determinado que varia entre -0,463 V e -0,501 V contra o eletrodo saturado de calomelano. Isso corresponde a -0,902 V e -0,94 V vs $Hg/HgSO_4/H_2SO_4$ (0,5 M), usualmente utilizado para estudar o sistema de uma bateria chumbo ácido.

A ligação entre o que foi feito até o momento e o restante do trabalho é a intenção de dimensionar um algoritmo de carga pulsada (para o sistema Pb em nitrato de chumbo, nitrato de sódio e ácido nítrico), baseado na difusão do chumbo (II) que resulte em uma elevada eficiência na redução do chumbo (II).

4.1.3 Determinação do off time

O intervalo de tempo sem passagem de corrente entre pulsos (denominado *off time*) deve ser suficiente para que a concentração na superfície do eletrodo, após o pulso de corrente (*on time*), seja igual ou próxima à de antes do *on time*. Porém obter a concentração de equilíbrio não é possível simplesmente por difusão, pelo menos não num tempo plausível, pois a medida que o gradiente diminui, diminui também o fluxo de massa e no limite de gradiente zero não há difusão o que geraria um *off time* teoricamente infinito. Por isso optou-se por dimensionar o *on time* com uma duração menor do que a do tempo de transição. E além disso, para esse dimensionamento (via equação de Sand), não seria utilizado o valor da concentração do seio da solução, e sim uma fração desta.

O experimento consistiu em abrir o circuito logo após um *on time* (um *step* de corrente de duração igual à do tempo de transição) e acompanhar o potencial do eletrodo. O potencial do eletrodo, após o *on time* (E_2) é comparado com o potencial de circuito aberto do sistema antes de qualquer perturbação (E_1). Assumindo que a reação é reversível, utilizando a equação de Nernst, as equações (20) e (21) determinam a relação entre a concentração superficial antes do *on time* e após o *off time*.

$$E_1 = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln C_{Pb2+}^* (0,0) \quad (20)$$

$$E_2 = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln C_{Pb2+} (0, t_{offtime}) \quad (21)$$

Onde os sub índices 1 e 2 dizem respeito aos potenciais antes e após o salto galvanostático (ver Fig. 27). Subtraindo (21) - (20) e rearranjando os termos tem-se:

$$C_{Pb2+} = C_{Pb2+}^* \cdot \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_2 - E_1)\right) \quad (22)$$

Para determinar a duração do *off time* do algoritmo a ser proposto, foi registrada a variação do potencial de circuito aberto do eletrodo após um *step* galvanostático (*on time*) com o tempo, como mostra a Fig. 27.

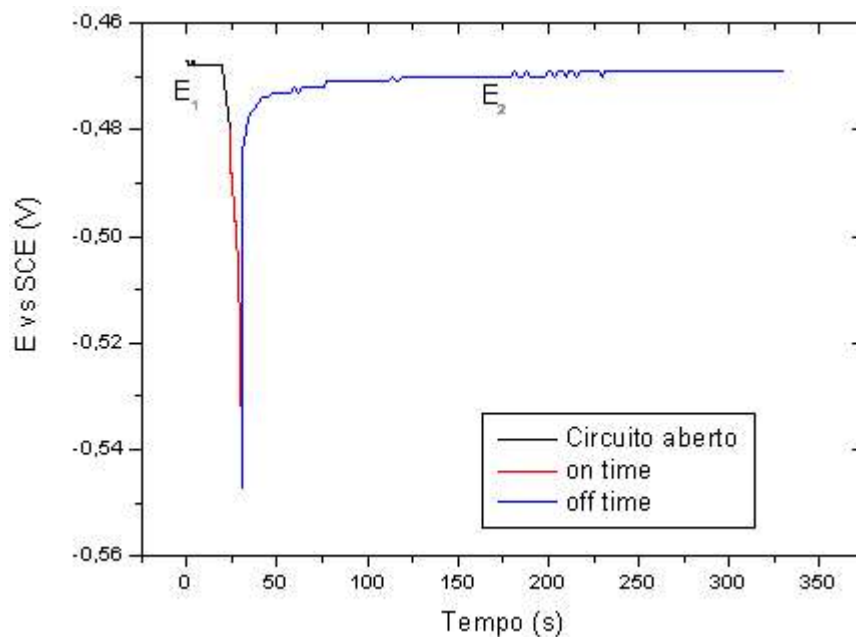


Figura 27 – Variação do potencial do eletrodo durante o *off time* em função do tempo. O sistema experimental utilizado foi o mesmo que o da Fig. 25. $i_{carga} = -2,02 \text{ mA/cm}^2$.

É possível verificar que após 200 s de *off time*, aproximadamente, o potencial se estabiliza em $-0,469 \text{ V}$, sendo que o potencial de circuito aberto era de

–0,468 V. Supondo que o potencial de –0,468 V seja o de equilíbrio do sistema em estudo na concentração original da solução (0,01 M), e que o potencial de –0,469 V seja o equilíbrio do mesmo sistema com a solução numa outra concentração, então, utilizando a equação (22), obtém-se $C_{\text{Pb}^{2+}}(0, t_{\text{off time}}) = 0,0092$. Essa nova concentração obriga a duração do segundo *on time* (e de todos os seguintes) a ser 15% menor que o do primeiro (para $C_{\text{Pb}^{2+}} = C_{\text{Pb}^{2+}}^* = 0,01\text{M}$). Poder-se-ia optar por um *off time* mais curto, que corresponderia a uma concentração menor na superfície do eletrodo. Por exemplo, para um *off time* de 10 s, a concentração na superfície seria cerca de 0,00046 M. Para trabalhar com esse valor de concentração, a corrente utilizada deveria ser muito baixa (80% menor do que aquela considerando a concentração real de Pb^{2+} na solução).

Apesar de ser necessário fazer modificações no valor da densidade de corrente, dependendo do valor de *off time* escolhido, é possível dimensionar o pulso (*on time*, intensidade de corrente e *off time*). Resta então definir um método para avaliar a eficiência do algoritmo dimensionado, ou seja, quantificar a quantidade de chumbo (II) que foi efetivamente reduzida em comparação com a quantidade total de carga fornecida durante o experimento. Não é possível fazer uso de técnicas eletroquímicas convencionais, como, por exemplo, *stripping* voltamétrico, pois o substrato (eletrodo) é de chumbo, o que impossibilita que uma carga de oxidação medida seja devida apenas ao chumbo depositado durante os pulsos. A idéia inicial era medir a concentração de chumbo (II) na solução antes e após o experimento de pulsos, utilizando alguma técnica analítica como por exemplo absorção atômica. O empecilho para este método é que a incerteza no resultado é de cerca de 5% do valor medido. Por isso, considerando que um pulso de 1 mA/cm² e 0,8 s consome 0,56 mC e que esse valor de carga implica em uma redução de aproximadamente 3×10^{-9} moles por pulso, imaginando que a reação ocorre em um béquer de 100 mL numa concentração de Pb^{2+} de 0,01 M, seriam necessários centenas de milhares de pulsos para que o valor de variação na concentração fosse maior que a incerteza do experimento de absorção atômica. Para essa quantidade de pulsos, lembrando que o *off time* deve ser de 10 s, tem-se então que o tempo total de experimento seria cerca de mais de 300 horas. Como a carga envolvida é muito grande, a superfície de reação varia muito ao longo do experimento, e com isso o valor de corrente e do *on time* calculados no início (considerando a área geométrica do eletrodo), ficariam sub dimensionados e o algoritmo perderia o sentido. Então, devido a este problema

experimental, não foi possível concluir o experimento de medida de eficiência da carga pulsada sobre eletrodo plano de chumbo em solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 e HNO_3 .

4.2 REDUÇÃO DO PbSO_4 CRESCIDO SOBRE ELETRODO DE CHUMBO PLANO

Esta etapa do trabalho teve como objetivo estudar a redução galvanostática de um filme de PbSO_4 sobre um eletrodo plano de chumbo (em ácido sulfúrico), comparar o comportamento do potencial quando utilizada uma corrente constante e quando utilizada uma corrente pulsada. Como dito no item 3.2, o eletrodo de chumbo era submetido a vários ciclos de carga e descarga galvanostáticas, a fim de se estabilizar uma quantidade de sulfato que efetivamente se reduzisse a chumbo, pois como visto em experimentos voltamétricos sobre eletrodos planos de chumbo [17], a carga de redução é menor que a de oxidação, para o pico do sulfato. E esta quantidade ainda varia com o número de ciclos.

A Fig. 28 mostra o potencial vs o tempo para os três primeiros ciclos de estabilização da capacidade do eletrodo.

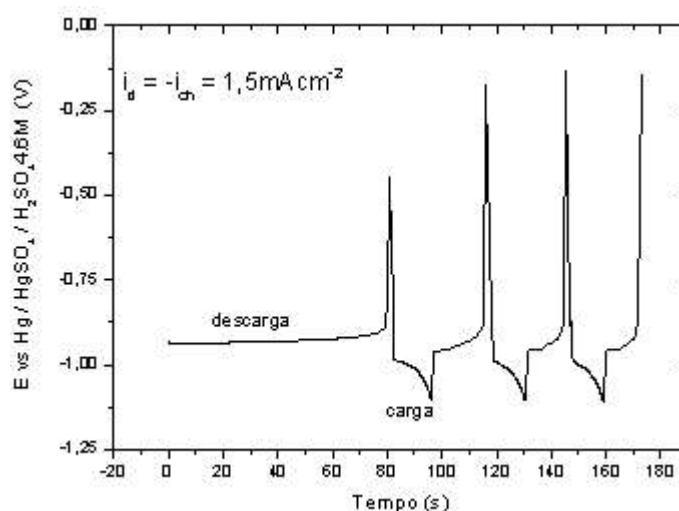


Figura 28 - Curva de potencial vs tempo para o experimento de carga/descarga em eletrodo de chumbo puro com área geométrica de $0,69 \text{ cm}^2$. Densidades de corrente de i_d e i_c de $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Solução: $4,6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; Eletrodo de referência de $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/4,6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; Detalhe dos três primeiros ciclos.

Como era de se esperar, a primeira descarga é mais longa que as demais.

Tanto as cargas quanto as descarga dos ciclos eram limitadas pelo potencial. A carga era limitada em $-1,1$ V, para evitar a formação de bolhas de H_2 e a descarga era limitada em $-0,7$ V (o potencial durante a descarga, mostrado na Fig. 28 atinge valores mais anódicos que o limite imposto devido à baixa taxa de aquisição de pontos na programação do galvanostato). A Fig. 29 mostra a variação da quantidade de carga retirada e fornecida ao eletrodo durante os ciclos.

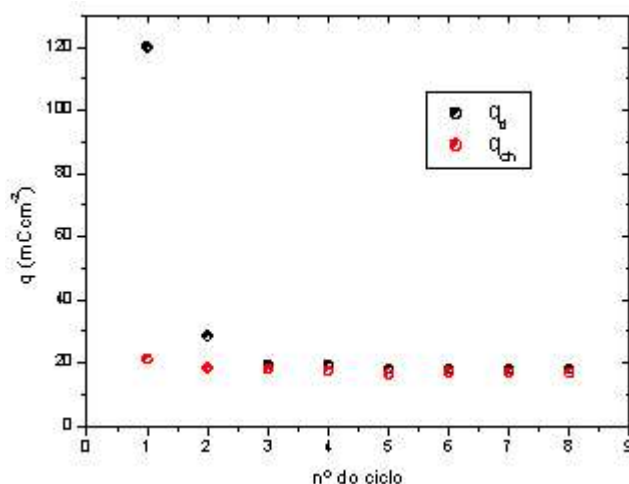


Figura 29. Quantidade de carga que passou durante a carga e a descarga (até os respectivos potenciais de corte) na ciclagem do eletrodo. Eletrodo de chumbo com área geométrica de $0,69 \text{ cm}^2$. Densidades de corrente i_d e i_{ch} de $1,45 \text{ mAcm}^{-2}$. Solução: $4,6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; Eletrodo de referência $\text{Hg/HgSO}_4/4,6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Analisando a Figura 29, é possível verificar que após o quinto ciclo a capacidade do eletrodo se estabilizou em, aproximadamente, 20 mC/cm^2 . O comportamento mostrado na Fig 29. é explicado pelo modelo descrito no item 2.3 da seguinte maneira: inicialmente não existem cristais de PbSO_4 na superfície do chumbo e por isso a primeira descarga é maior que as seguintes. O filme formado durante a descarga possui um volume molar quase três vezes maior que o do chumbo metálico ($48,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ respectivamente) e por isso está sujeito a fortes tensões de fragmentação, que são compensadas pelas forças elétricas geradas pelo campo aplicado para a passagem de corrente [42]. Na mudança de regime, de descarga para carga, esse campo elétrico se inverte, logo passa por zero, e neste momento parte do filme se rompe gerando pedras de sulfato de chumbo disrupto e uma outra parte do filme inicial contínua não disrupta sobre a

superfície do metal (onde sempre existe um forte campo elétrico). É este filme contínuo que seria reduzido principalmente durante a carga, junto com uma pequena parte do sulfato de chumbo disrupto, em forma de cristais, que dissolvem, difundem e precipitam. Após alguns ciclos, a espessura deste filme contínuo se estabiliza e é por isso que se observaria uma capacidade praticamente constante na Fig 29.

A Fig 30. mostra uma carga galvanostática após uma única descarga (a primeira carga dos ciclo da Fig. 28)

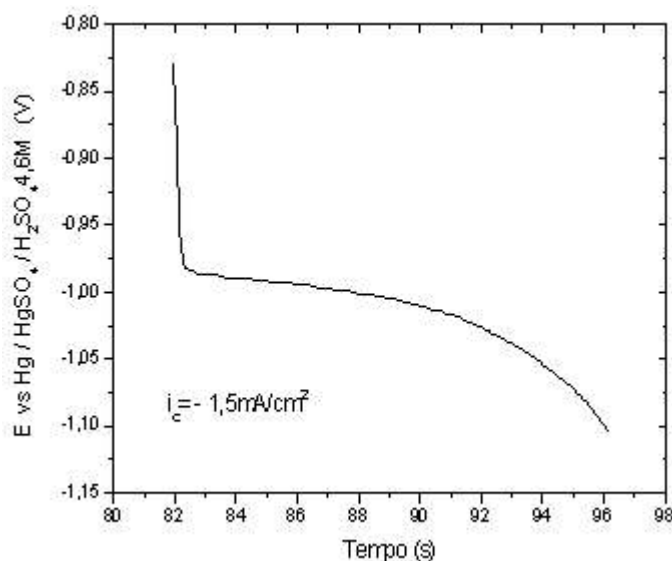


Figura 30 - Primeira carga dos ciclos mostrados na Fig. 28. $i_c = -1,5 \text{ mA/cm}^2$.
Solução: 4,6 M H_2SO_4 ; Eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/4,6 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$.

Já a Fig. 31 mostra a última carga dos ciclos da Fig. 28, que corresponde a uma redução galvanostática de um filme de sulfato de chumbo num eletrodo carregado e descarregado diversas vezes. Comparando as figuras, no último caso, é possível notar a presença de um patamar em -0,92 V (assinalado por um retângulo vermelho e expandido no canto superior direito da Fig. 31), antes do patamar de redução do filme de sulfato de chumbo em -1,1 V, diferentemente do que ocorreu na primeira carga dos ciclos (mostrada na Fig. 30).

Considerando o modelo descrito em 2.3 e salientando as Figs 8 e 9, este fenômeno seria explicado da seguinte maneira: Inicialmente não há filme disrupto. Após alguns ciclos de carga e descarga há a formação do filme disrupto, formado por cristais de sulfato de chumbo de diversos tamanhos. A dissolução das pedras de

sulfato de chumbo do filme dirupto mantém a solução próxima à superfície do eletrodo, saturada de íons Pb^{2+} . Durante o primeiro patamar, visto na Fig. 31, ocorre a redução destes íons em solução e também daqueles provenientes da dissolução dos cristais de sulfato de chumbo menores (isso porque os cristais pequenos dissolvem mais rapidamente). Guo et al, em um trabalho voltamétrico sobre placas porosas de chumbo bastante passivadas [43], encontraram dois picos para a redução do sulfato de chumbo, que atribuíram à redução de cristais de diferentes tamanhos.

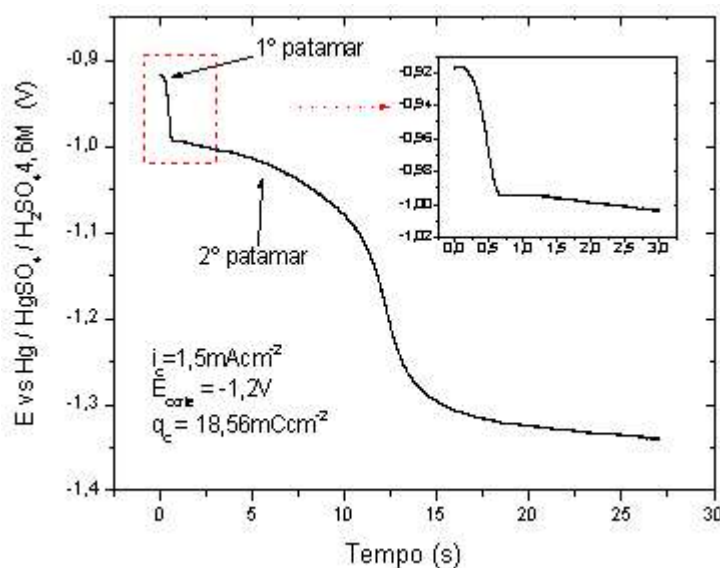


Figura 31 - Carga com corrente constante do eletrodo plano de Pb/PbSO_4 após ciclagem; $i_c = -1,5 \text{ mA/cm}^2$. Solução: $4,6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; Eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/4,6\text{M H}_2\text{SO}_4$.

A Fig. 32 mostra a curva de E em função de t para um filme de sulfato de chumbo reduzido com corrente pulsada. O eletrodo foi submetido aos mesmos ciclos mostrados na Fig. 28, sendo que a última carga destes ciclos foi pulsada. A curva de potencial segue, aproximadamente, a corrente (que tem forma de uma onda quadrada). Na Fig 32, as setas pretas indicam o potencial da placa durante os períodos sem passagem de corrente (*off time*), enquanto que as vermelhas indicam o potencial da placa durante o período de *on time*. Nota-se que o potencial de *on time* da placa submetida à carga pulsada tem comportamento idêntico àquele da placa carregada com corrente contínua.

Será feita primeiramente uma análise do comportamento da curva na região

do segundo patamar da Fig. 32. Como dito acima, a curva nos períodos de *on time* se assemelha aquela obtida com corrente constante (Fig. 31), o potencial diminui leve e constantemente durante o patamar, pois a diminuição do filme contínuo faz com que o mesmo fique mais resistivo (devido à diminuição de defeitos que se cancelam nas interfaces do filme). Após a redução do filme contínuo, a difusão de íons Pb^{2+} oriundos da dissolução dos cristais remanescentes de sulfato de chumbo, não consegue sustentar a corrente, o que leva o potencial à região de evolução de H_2 .

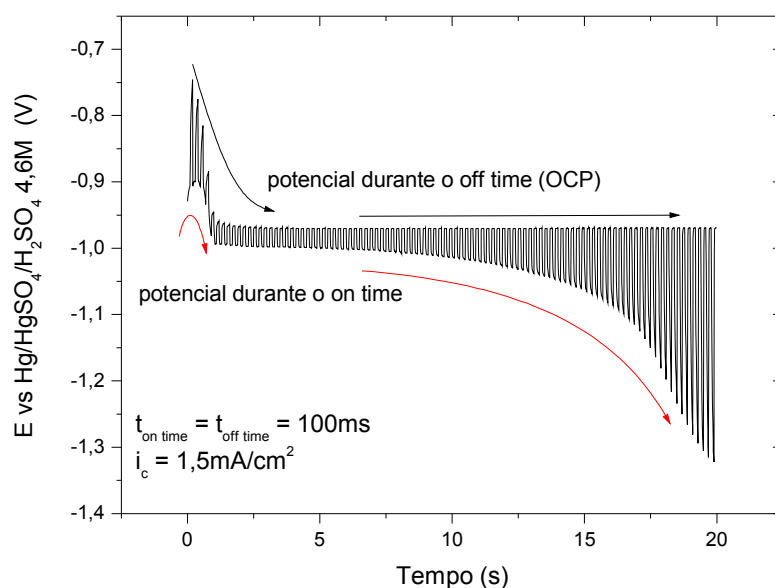


Figura 32 - Carga com corrente pulsada do eletrodo plano de Pb/PbSO_4 após a ciclagem descrita na Fig. 26. Solução: 4,6 M H_2SO_4 ; Eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/4,6 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$.

Na Fig. 32 se observa que durante o período de circuito aberto dos pulsos (*off times*), o potencial sempre retorna para o valor de equilíbrio do $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Considerando o modelo do item 2.3, poder-se-ia imaginar que se for aplicado um tempo maior para o *off time*, maior o suficiente para que a concentração de íons Pb^{2+} entre os cristais do filme disrupto voltasse a um valor igual ao que era antes do início da redução, seria possível que o potencial assumisse o valor visto no primeiro patamar novamente. Ou seja, se fosse utilizado um *off time* suficientemente grande o valor do potencial durante o *off time* do segundo patamar deveria se aproximar de -0,90V (potencial do primeiro patamar). Isso não é possível

por dois motivos. A explicação do primeiro é baseada na Fig. 33. Considerando a redução do Pb^{2+} dissolvido entre os cristais do filme disrupto (curva azul da Fig. 33). Neste caso, antes do primeiro patamar (antes do início da redução), a placa estava sendo descarregada e por isso estava em um potencial mais anódico. Ao passar para a carga, o potencial cai, e a primeira reação, com condição de sustentar a corrente, é a de redução do Pb^{2+} da solução (e de aquele oriundo da dissolução dos cristais pequenos de sulfato de chumbo). A seguir ocorre a redução do filme contínuo não disrupto, como indicado na curva azul da Fig.33. A situação é diferente no caso do período de *off time* de um pulso no segundo patamar (curva em vermelho na Fig. 33). Antes do *off time* o potencial está em um valor mais catódico (devido a corrente de redução), quando se interrompe a corrente o potencial sobe, e a primeira reação encontrada neste sentido, é a do equilíbrio $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$.

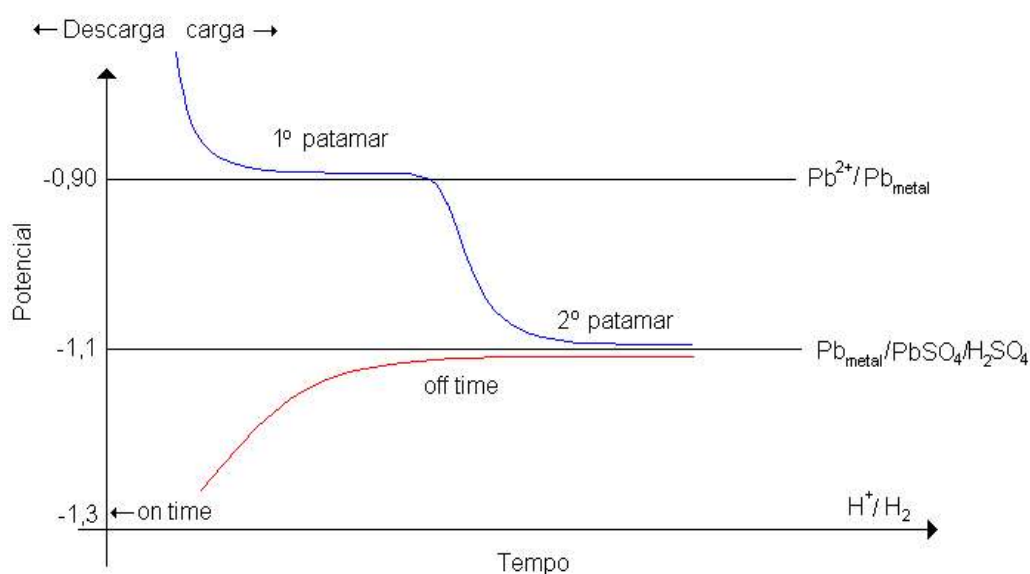


Figura 33 – Evolução do potencial da placa durante o início da carga (galvanostática) e também durante o *off time* de um pulso de redução do filme contínuo não disrupto de PbSO_4 (2º patamar).

Além disso, a morfologia da placa antes e durante o primeiro patamar não pode ser reproduzida simplesmente pelo aumento do *off time*. No primeiro patamar existem muitos cristais pequenos de sulfato de chumbo que se dissolvem rapidamente, o que acabaria por sustentar a corrente por mais tempo. Uma vez consumidos esses cristais menores, não haveria mais como sustentar a corrente dada no primeiro patamar de potencial.

Voltando a análise da Fig. 32, observa-se que o potencial máximo atingido durante o *off time* dos pulsos no primeiro patamar cai continuamente, conforme salientado na Fig. 34.

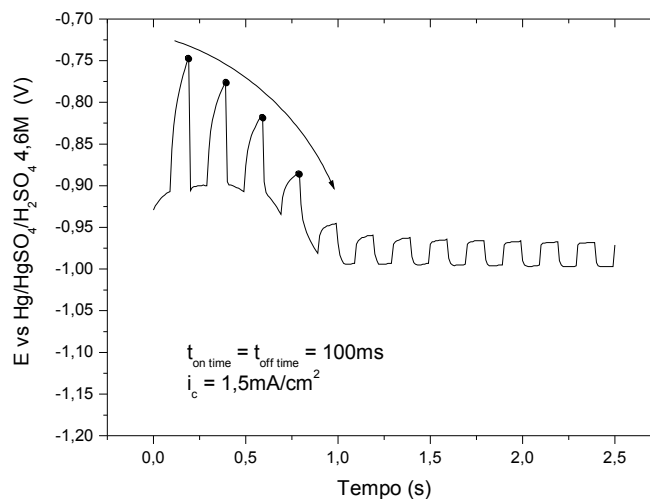


Figura 34 –Detalhe do primeiro patamar de potencial visto na Fig. 32. Redução do Pb^{2+} dissolvido entre o filme disrupto.

De acordo com o modelo utilizado, o potencial de circuito aberto desta região é dado pelo equilíbrio $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_{\text{metal}}$, e consequentemente deve depender da concentração de íons Pb^{2+} . Haja visto que a concentração de Pb^{2+} entre os cristais do filme disrupto diminui com o tempo de carga pulsada, o potencial de equilíbrio também deve cair, como de fato verificou-se.

Voltando a análise agora para as diferenças no formato dos saltos de potencial entre os dois patamares da Fig. 32. As Figs. 35 e 36 mostram, em detalhe, alguns pulsos nos diferentes patamares.

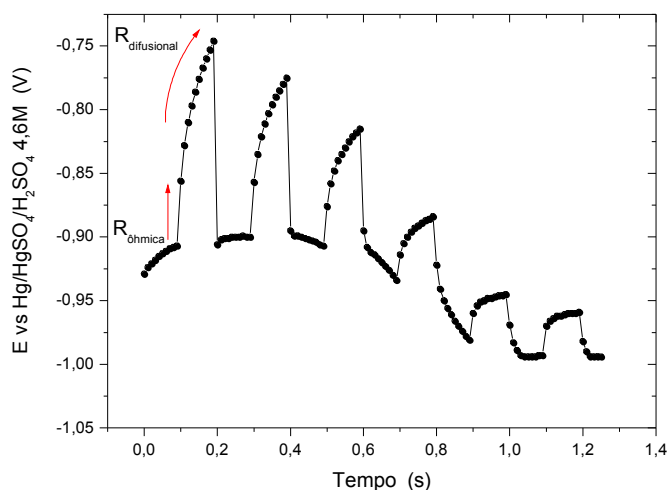


Figura 35 - Primeiro patamar em detalhe para a carga com corrente pulsada do eletrodo plano de Pb/PbSO₄. Ampliação do início da Fig. 32.

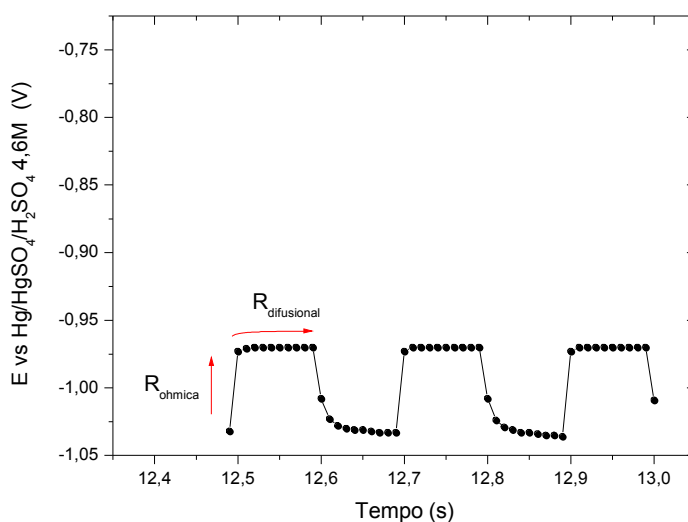


Figura 36 - Detalhe de alguns pulsos no segundo patamar da carga com corrente pulsada. Retirado da Fig. 32.

Os eixos de potencial (eixo y) das Figs. 35 e 36 foram apresentados na mesma escala para facilitar a análise. Olhando para o primeiro pulso da Fig. 35 é possível verificar um aumento abrupto de potencial, caracterizado pelo início do *off time*, e em seguida um aumento mais suave. Este aumento inicial (para um $t < 1$ ms) pode-se atribuir a processos ohmicos do sistema [6] e o aumento de potencial que se segue seria devido a outros efeitos, entre eles a difusão das espécies ativas. O mesmo comportamento é notório nos pulsos da Fig. 36, salvo o fato de que neste

caso quase não há aumento no potencial que não aquele devido à despolarização ohmica (aparentemente não há uma despolarização que possa ser atribuída à difusão). Isto está de acordo com o modelo utilizado neste trabalho, pois a despolarização suave vista na Fig. 35 (marcada pela seta " $R_{\text{difusional}}$ ") se deveria aos íons Pb^{2+} em solução, e na Fig. 36 (no meio do segundo patamar), como representaria a redução do filme contínuo em um eletrodo plano, não deveria estar havendo difusão.

Resumindo, neste item foram discutidos diversos resultados para a redução de um filme de sulfato de chumbo crescido sobre um eletrodo plano de chumbo. A redução do filme foi feita tanto com corrente constante quanto com corrente pulsada. O filme sofreu diferentes tratamentos e os resultados foram discutidos tendo em vista um modelo de filme de sulfato de chumbo composto por uma parte contínua não dirupta sobre o eletrodo de chumbo e uma parte formada por cristais (filme dirupto). A seguir, utilizando estes resultados, será analisada a influência dos parâmetros da carga pulsada em placas porosas retiradas de baterias chumbo ácido comerciais.

4.3 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DA CARGA PULSADA NA EFICIÊNCIA DA RECARGA DE PLACAS POROSAS DE BATERIAS COMERCIAIS

Neste item serão apresentados os resultados das medidas de eficiência da recarga em função dos parâmetros da carga pulsada ($t_{\text{on time}}$, $t_{\text{off time}}$, i) em placas porosas de baterias comerciais. Foram realizados experimentos tanto em placas negativas quanto em positivas.

4.3.1 Placas negativas

Antes de analisar as curvas de potencial durante a carga para as placas porosas é necessário fazer algumas explicações sobre a forma dos gráficos que serão discutidos. Lembrando o que foi descrito no item 3.3 (ver Fig 17, exemplo de como a fonte de carga pulsada faz a aquisição dos pontos), um pulso isolado (Fig 37) pode ser interpretado como se segue.

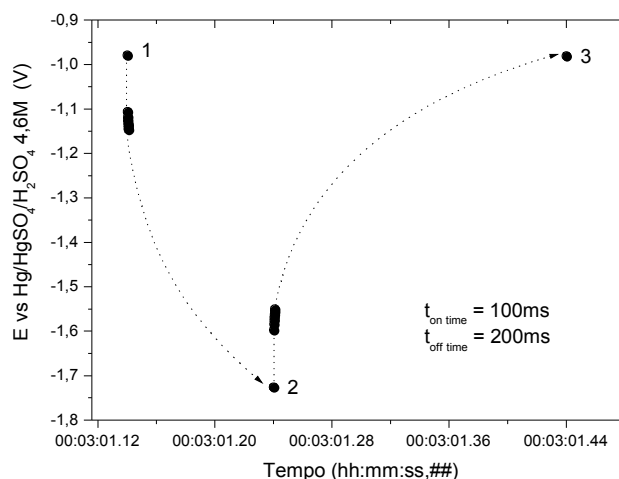


Figura 37 – Exemplo da resposta de potencial a um pulso galvanostático de carga em uma placa porosa negativa em ácido sulfúrico.

O ponto 1 na Fig. 37 indica o início do *on time* (fim do *off time* do pulso anterior), o ponto 2 é o fim do *on time*/início do *off time* e o ponto 3 é o fim do *off time*. As setas pontilhadas indicam o caminho provável para a evolução do potencial entre o início e o fim do *on* e do *off time*. Estas setas foram colocadas para facilitar a visualização da curva, devido ao modo como é feita a aquisição de dados pelo equipamento utilizado para carga pulsada. A escolha do formato dado às setas foi baseado no comportamento obtido para pulsos de carga em eletrodos planos de Pb/PbSO₄.

A Fig. 38 mostra um exemplo de uma curva completa de potencial vs tempo para uma carga de uma placa negativa em solução de ácido sulfúrico.

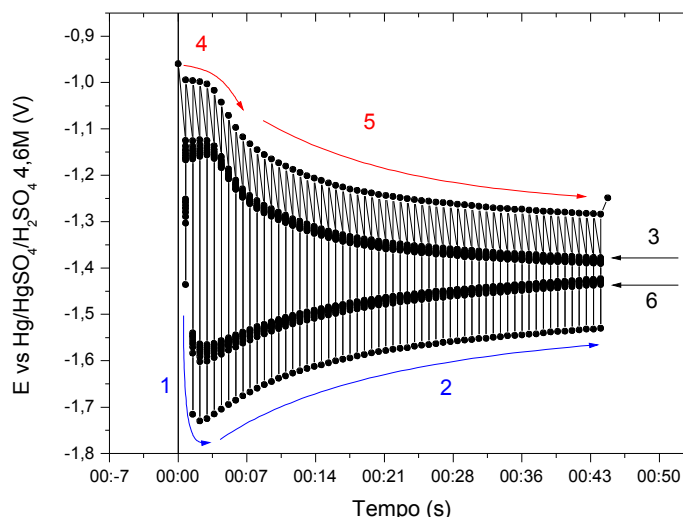


Figura 38 – Exemplo de uma curva de potencial vs tempo para a carga de um eletrodo negativo poroso. Salientando as diferentes regiões observáveis do pulso. $t_{on} = 100$ ms, $t_{off} = 50$ ms, $I = 2C_{20}$.

Nota-se que os pontos no gráfico da Fig. 38 se agrupam em diferentes conjuntos, com tendências de comportamentos semelhantes. Esses conjuntos estão assinalados pelas setas na figura, (tanto as pretas quanto as azuis e vermelhas). As setas pontilhadas em azul (1 e 2) indicam o fim do *on time*, sendo que o início do *on time* é o conjunto de pontos indicado pela seta preta com número 3. O fim do *off time* é mostrado pelas setas pontilhadas em vermelho (4 e 5) e o seu início é o conjunto indicado pela seta número 6 (preta).

No início da carga o potencial do fim do *on time* (seta 1) diminui (fica mais catódico) pois no início, toda a corrente é mantida pela difusão de íons Pb^{2+} , oriundos da dissolução de cristais pequenos de $PbSO_4$. Porém, após alguns pulsos, a difusão não consegue mais manter a corrente elétrica, e parte desta é mantida pela reação de evolução de H_2 . Assim, após passar por um mínimo, o potencial do fim do *on time* passa a aumentar (assumir valores mais anódicos) ao longo da carga (seta 2 Fig. 38). Nessa etapa da carga o potencial de *on time* já está dentro da zona de evolução de H_2 . Então a tendência indicada pela seta 2 da Fig. 38 se deve à diminuição no sobrepotencial de evolução de H_2 , isso porque com o passar da carga a concentração de ácido sulfúrico aumenta no interior dos poros, facilitando a reação de evolução de hidrogênio.

Nos primeiros minutos verifica-se que o potencial da carga no fim do *off time*

(seta vermelha nº4 Fig. 38) retorna para o potencial de circuito aberto do sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄, porém, com o avanço da carga, esse potencial começa a ficar mais catódico (seta nº 5 da Fig. 38). Isso também se deve ao aumento na concentração do ácido sulfúrico no interior dos poros, pois sabe-se que a solubilidade do PbSO₄ diminui com o aumento da concentração de ácido sulfúrico (na verdade a solubilidade aumenta, passa por um máximo em torno de 1 M de [H₂SO₄] e depois começa a cair, e no sistema em questão, a concentração do ácido é inicialmente de 4,6 M). Essa diminuição na solubilidade faz cair a concentração de íons Pb²⁺ o que leva o potencial a valores mais catódicos.

Agora que o procedimento para a análise da curva de potencial durante a carga foi estabelecido, é possível comparar o transiente do potencial contra o tempo (E vs t) para diferentes valores dos parâmetros da carga pulsada.

A Fig. 39a mostra a curva de Potencial contra o SOC para a carga pulsada de uma placa negativa com $t_{on\ time} = 100\ ms$, $I = 2\ C_{20}$ e $t_{off} = 200\ ms$, e a 39b idem, com a diferença que $t_{off} = 500\ ms$. Nos gráficos também estão as eficiências das recargas. Foi utilizado SOC no eixo x, pois cargas com diferentes parâmetros têm diferentes durações. O SOC foi medido com relação à quantidade total de carga fornecida às placas durante a recarga, sem levar em consideração a sua eficiência, que foi medida na descarga seguinte (como descrito no item 3.3).

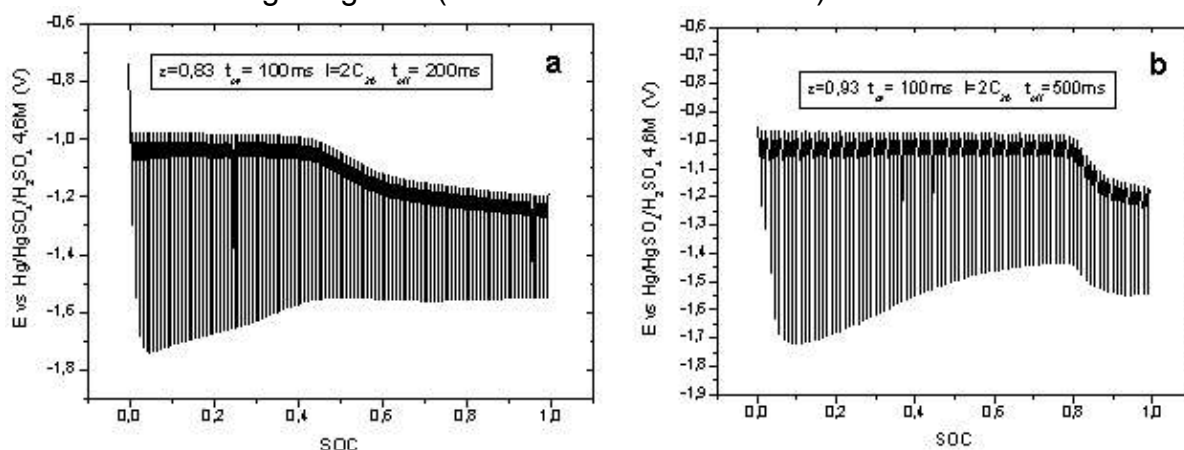


Figura 39 – Curvas de potencial em função do SOC para carga pulsada de placas negativas. Para a curva da direita (a) $I = 2\ C_{20}$ e $t_{on} = 100\ ms$ e $t_{off} = 200\ ms$. Para a curva da esquerda (b) $I = 2\ C_{20}$ e $t_{on} = 100\ ms$ e $t_{off} = 500\ ms$

A duração total do processo de carga, utilizando 50 ms de *off time* foi de 45 min, utilizando 200 ms foi de 90 min e utilizando 500 ms de *off time* foi de 3 h.

Como era de se esperar, um aumento no valor do *off time* aumenta a eficiência da recarga. Pode-se observar que, quanto maior o valor do *off time*, mais tempo o potencial de circuito aberto (fim do *off time*) permanece na região de equilíbrio do sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ 4,6M e também maior a eficiência da recarga.

Comparando as curvas das Figs. 39a e 39b, verifica-se que a curva do potencial no fim do *on time* para a curvas com *off time* de 500 ms se comportou de maneira diferente daquela vista para a carga com *off time* de 50 ms (vista em detalhe na Fig. 38). Para tornar a análise desta diferença mais clara a curva com *off time* igual a 500 ms é mostrada isoladamente na Fig. 40.

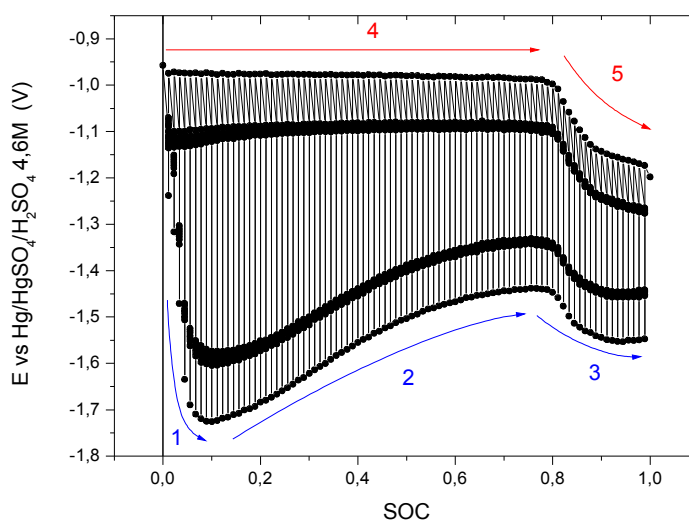


Figura 40 – Gráfico do potencial E em função do SOC para uma carga pulsada de um eletrodo negativo em ácido sulfúrico 4,6 M. $t_{on} = 100\text{ms}$, $t_{off} = 500\text{ms}$ e $I = 2\text{ C}_{20}$.

Assim como visto na carga pulsada feita com $t_{off} = 50\text{ms}$ (Fig. 38), o potencial de fim de *on time*, no início da carga pulsada, mostrada na Fig. 40, diminui (ver a seta 1 na Fig 40), passa por um mínimo e começa a aumentar (indicado com a seta 2 na Fig. 40). Todo esse comportamento foi atribuído ao aumento da concentração de ácido sulfúrico no interior dos poros. A diferença entre as Figs 38 e 40 é que na 38 o potencial de fim de *off time* (potencial de circuito aberto) começava a diminuir (seta 2 Fig 38) quase que ao mesmo tempo em que o potencial de fim de *on time* começava a aumentar (seta 5 Fig. 38), indicando um aumento na concentração de

ácido sulfúrico no interior dos poros. Já na Fig. 40 o aumento no potencial de fim de *on time* (seta 2) não é acompanhada por uma diminuição no potencial de fim de *off time* (seta 4 Fig. 40). A diferença verificada se deve ao fato que na Fig. 40 o *off time* é dez vezes maior que na Fig. 38, e esse valor mais elevado é, aparentemente, suficiente para que o gradiente de concentração gerado durante o pulso de *on time*, seja desfeito durante o período de *off time*. Ou seja, aparentemente a concentração de ácido de fato aumenta durante o período de *on time*, fato verificado devido à diminuição no sobrepotencial de evolução de H_2 . Porém, 500 ms de *off time* são suficientes para que esse ácido difunda para fora dos poros, diminuindo a concentração, chegando a uma situação semelhante à de antes da passagem de corrente.

A partir de 80% do SOC, o *off time* parece não ser mais suficiente para que o ácido difunda para fora dos poros, o que leva ao aumento da sua concentração e diminuição da solubilidade do $PbSO_4$ (seta 5 Fig. 40).

Com o que foi visto até este ponto é permitido concluir que: a carga de *on time* (o produto entre t_{on} e I_c) utilizada nesta experiência é muito elevada para o sistema em questão, haja visto que, independente do valor de *off time* utilizado, o potencial de carga já entra na região de evolução de H_2 antes de atingir 10% de SOC. Até 80% do SOC, um *off time* de 500 ms é suficiente para que o ácido difunda desde o interior dos poros, visto que o potencial de circuito aberto retorna ao seu valor de equilíbrio inicial. O mesmo pode ser dito da carga pulsada com *off time* igual a 50 ms até 10% do SOC e também da carga com 200 ms de *off time* até um SOC de 40%. Lembrando que existe um compromisso entre a eficiência da recarga e o seu tempo de duração, é sempre mais interessante utilizar uma carga pulsada com valores de *off time* que aumentem gradativamente com o tempo, permitindo desta maneira uma maior corrente média no início da carga (e um menor tempo total de carga)

A eficiência da carga pulsada para diferentes valores de *off time* está mostrada na Fig. 41.

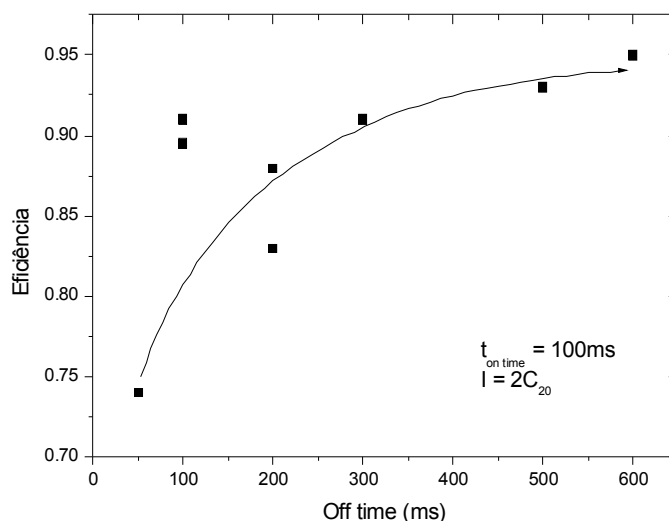


Figura 41 – Eficiência da carga pulsada em função do valor de *off time* para eletrodos porosos negativos em ácido sulfúrico 4,6 M. $I_c = 2 C_{20}$ e $t_{on} = 100\ ms$.

Verifica-se o esperado, que quanto maior o valor de *off time*, maior a eficiência da recarga. Pois, como verificado nas figuras anteriores, quanto maior o *off time* um tempo maior é fornecido para que o ácido difunda para fora dos poros, mantendo a concentração de Pb^{2+} num valor tal que não dificulte a aceitação de carga da placa. Foi verificado neste experimento que a eficiência da recarga depende fortemente do histórico da placa (quantidade e características dos ciclos prévios), pois mesmo que fossem realizados poucos ciclos de carga pulsada com cada placa (na tentativa de se manter o experimento o mais controlado possível), obteve-se uma variação considerável nos valores de eficiência de recarga para cargas pulsadas idênticas (como pode ser visto na Fig. 41).

Outro aspecto interessante de notar é que mesmo que o potencial de *on time* durante a carga tenha permanecido dentro da região de evolução de H_2 para todos os perfis de pulso utilizados (para todos os valores de *off time*), foram obtidos valores de eficiência de até 95% (eficiência determinada como descrito no item 3.3).

Os fenômenos discutidos no item 2.3 (sobre eletrodo plano de Pb), a respeito da redução do sulfato de chumbo sobre chumbo em ácido sulfúrico, não puderam ser estendidos diretamente a este caso, pois a carga de eletrodos porosos é uma reação com características diferenciadas, principalmente por ser uma reação que ocorre por zonas (zonas de reação), que avançam da superfície para o interior do

eletrodo, na medida que transcorre o tempo de carga [18]. Por isso, no caso de eletrodos porosos, teria-se que continuamente está ocorrendo a redução de filmes contínuos não disruptos de PbSO_4 e também de filmes disruptos (estrutura de cristais). Por isso, não foi possível isolar e identificar estes fenômenos na curva de potencial.

4.3.2 Placas positivas

O comportamento do potencial da placa (contra o eletrodo de referência de $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) ao longo da carga, para todos os perfis de carga pulsada testados, foi semelhante ao já analisado para eletrodos planos, e está apresentado na Fig. 42.

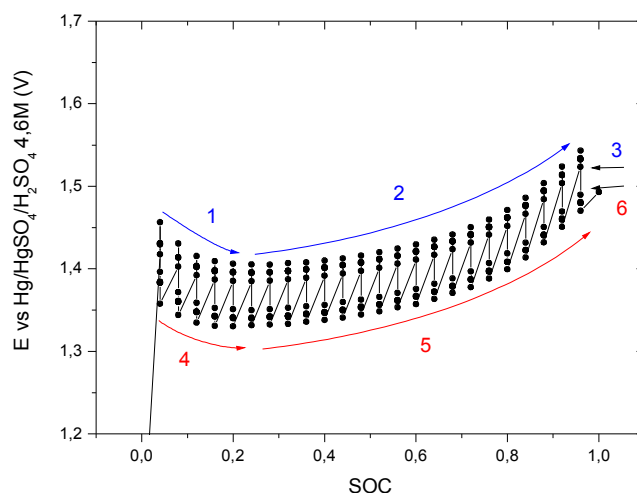


Figura 42 - Exemplo de uma curva de potencial vs SOC para a carga de um eletrodo positivo poroso. Salientando as diferentes regiões observáveis do pulso. $t_{\text{on}} = 50$ ms, $t_{\text{off}} = 75$ ms, $I = 2C_{20}$. Eficiência da carga pulsada igual a 0,88.

A mesma descrição feita para o caso da placa negativa (Fig. 37) vale aqui. As setas 1 e 2 (em azul) indicam o fim do *on time*, sendo que o início do *on time* é o conjunto de pontos indicado pela seta preta com número 3. O fim do *off time* é mostrado pelas setas em vermelho (4 e 5) e o seu início é o conjunto indicado pela seta número 6 (preta).

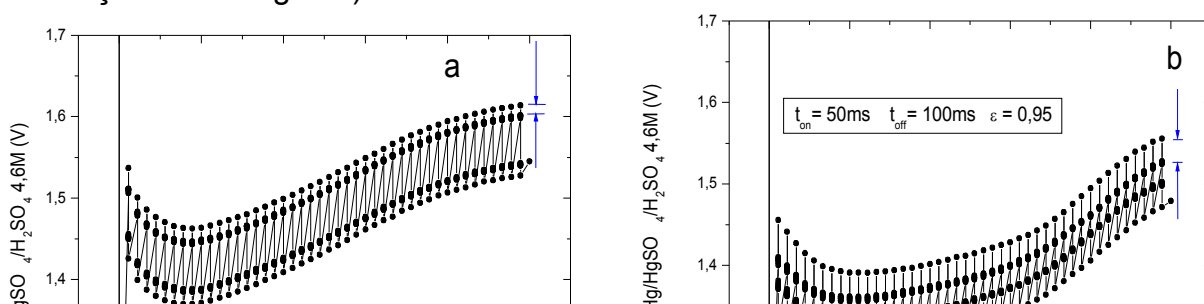
O pico de potencial, mostrado pela seta 1 na Fig. 42, indica a presença de

uma região de maior resistividade no início da carga. Pavlov et al [31] verificaram este comportamento trabalhando com cargas com corrente constante. Este pico de potencial foi atribuído à oxidação da camada de corrosão (PbO) que se forma entre o material ativo e a grade da placa positiva durante a descarga. Este comportamento não foi verificado em todas as placas experimentadas no trabalho citado, mas somente naquelas que sofreram perda de carga prematura (PCL), o que reforça a explicação dada (isso porque a PCL também é atribuída à formação de uma camada de corrosão muito espessa entre a grade e o material ativo [31]).

Como descrito no item 2.5 durante a discussão do trabalho de Guo et al [27], com o decorrer da carga, a condutividade da camada de corrosão aumenta e por isso o potencial diminui (setas 1 e 4 da Fig. 42). A influência da oxidação da camada de corrosão se estende até aproximadamente 20% do SOC, como pode ser visto na curva de potencial da Fig. 42. Isso não quer dizer que a camada de corrosão seja responsável por cerca de 20% da capacidade de descarga da placa. Em princípio, a reação poderia ocorrer em uma zona que pode se estender até o interior dos poros, porém, com as linhas de corrente concentradas na superfície da placa no início, e avançando para o interior da placa, ao longo da carga [18]. Logo, mesmo que o fator limitante, num dado momento da carga, se encontre na interface entre o material ativo e a grade, a reação ocorre em outros locais da placa também. São necessários estudos complementares para que se possa interpretar satisfatoriamente o comportamento da curva de potencial no início da carga pulsada.

Já o comportamento da curva a partir dos 20% do estado de carga pode ser explicado de maneira semelhante a que foi feita para a carga da placa negativa. O aumento na concentração do ácido sulfúrico no interior dos poros diminui a solubilidade do sulfato de chumbo, o que diminui a concentração de Pb^{2+} e isso aumenta o potencial de equilíbrio do sistema. Como pode ser visto na curva de potencial de fim de *off time* (seta 5 Fig. 42).

O potencial de fim de *on time* (seta 2 Fig. 42) aumenta de forma semelhante à variação no potencial de fim de *off time*, isso porque o fim do *on time* ainda está controlado pela reação de oxidação do sulfato, e o potencial desta reação depende da concentração do ácido sulfúrico [42] (diferentemente do que foi visto para a placa negativa, onde no potencial de fim de *on time* era controlado pela reação de evolução de hidrogênio).



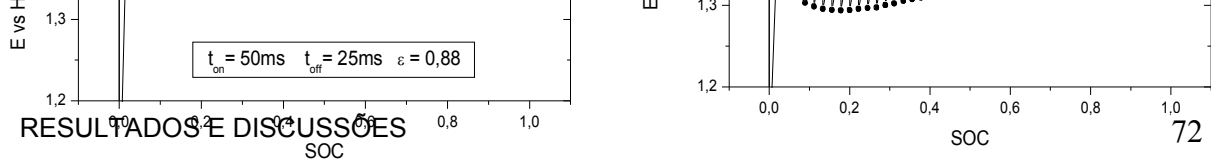


Figura 43 – a) Exemplo de uma curva de potencial vs SOC para a carga de um eletrodo positivo poroso. Salientando as diferentes regiões observáveis do pulso. $t_{on} = 50$ ms, $t_{off} = 25$ ms, $I = 2C_{20}$. b) Idem, porém $t_{on} = 50$ ms, $t_{off} = 100$ ms, $I = 2C_{20}$.

As Figs. 43a e 43b mostram a curva de potencial contra SOC para a carga de placas positivas usando outros dois perfis de carga pulsada.

É possível verificar que as curvas de potencial mostradas nas Figs. 43a e 43b tem um comportamento semelhante ao mostrado na Fig. 42, um pico no início, um mínimo e em seguida um aumento gradual do potencial. Uma peculiaridade da curva com *off time* de 100ms (Fig. 43b) é a diferença entre o valor do potencial de início e de fim do *on time*, que são os dois conjuntos de pontos superiores da curva (mostrados por um par de setas azuis nas Figs. 43a e 43b). Como pode ser visto pelas setas, a diferença é maior na curva com *off time* de 100ms. E no item 4.2 foi discutido que essa diferença de potencial entre início e fim de *on time* pode ser atribuída à difusão de espécies no local de reação. Comparando então as Figs 42, 43a e 43b pode-se notar que a difusão quase não é observada para tempos de repouso menores que 100ms. Este fato já havia sido verificado por Guo et al [27] em seu trabalho com carga pulsada, onde os autores propõem que o que limita a carga pulsada de placas positivas após o início da carga é a difusão de íons sulfato e bissulfato através dos micro e macro poros, e que o tempo para a despolarização através da difusão é da ordem de segundos.

É notório também que o potencial durante a carga pulsada com *off time* de 100ms se manteve mais baixo durante a carga se comparando com as demais cargas, e que o perfil de *off time* de 100ms também apresentou a maior eficiência. A

Fig. 44 mostra a influência do *on time* e do *off time* na eficiência da recarga.

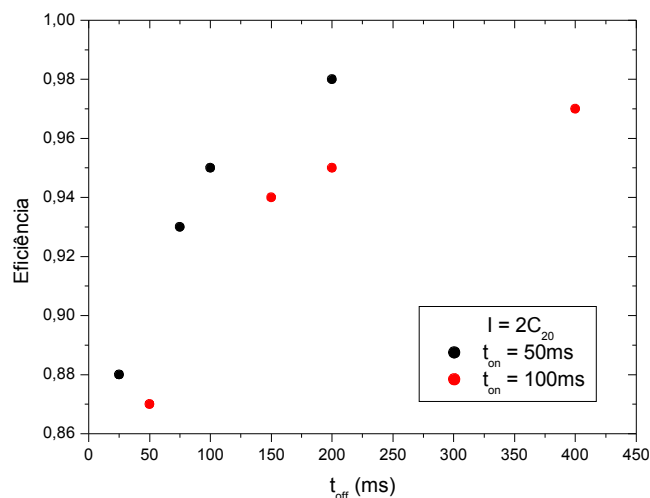


Figura 44 - Eficiência de recarga pulsada para diferentes valores de *off time* e dois valores diferentes de *on time*. Resultados obtidos para recarga de placas porosas de cerca de 1,4 Ah em ácido sulfúrico 4,6 M.

A curva da Fig. 44 mostra uma tendência já esperada, que para um dado *on time* e uma dada corrente a eficiência da recarga aumenta com um aumento de *off time*, e essa eficiência se aproxima assintoticamente de 100%. Uma análise apressada da Fig. 44 poderia levar a conclusão que uma carga que utiliza períodos de *on time* de 50 ms de duração é mais eficiente que uma com $t_{on\ time} = 100\text{ ms}$, pois a curva em preto atinge um valor máximo com um valor menor de *off time*, e logo, com um tempo menor de recarga. Mas para que se possa fazer uma comparação correta dos resultados é conveniente montar o gráfico da Fig. 44 de uma outra forma.

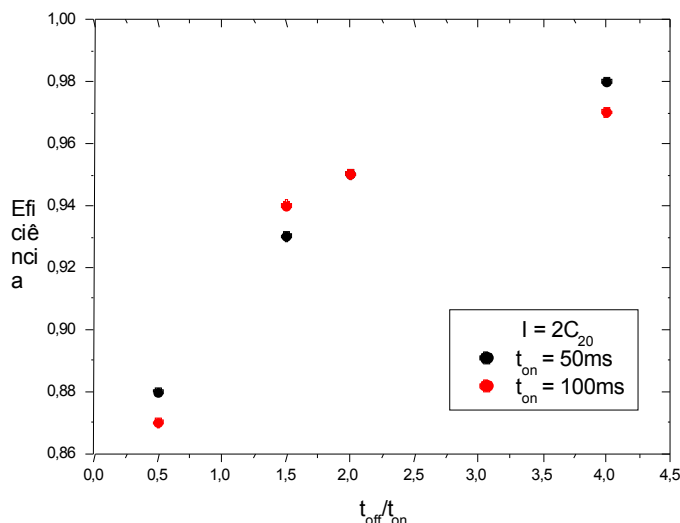


Figura 45 - Eficiência de recarga pulsada para diferentes valores da razão entre *off time* e *on time*. Resultados obtidos para recarga de placas porosas de cerca de 1,4Ah em ácido sulfúrico 4,6M.

Os pontos sobre uma mesma linha vertical na Fig. 45 representam cargas que tiveram uma mesma duração, haja visto que a proporção entre *on* e *off time* é a mesma e a densidade de corrente utilizada também. Com isso, e olhando a Fig. 45, é possível verificar que as recargas que utilizaram $t_{on\ time} = 50ms$ tiveram um comportamento muito parecido com aquelas com $t_{on\ time} = 100\ ms$, cargas com uma mesma corrente média tiveram uma mesma eficiência. Era de se esperar que um aumento na duração do *on time* implicasse em uma diminuição na eficiência, porém como visto, se o aumento no *on time* for acompanhado por um aumento proporcional no *off time* não há uma variação sensível. Isto sugere que o *on time* poderia ter uma duração ainda maior do que aquelas testadas nas Figs. 44 e 45. Tanto os resultados experimentais discutidos neste item, quanto estudos feitos por outros autores [6,25,27], indicam que, ao longo da carga pulsada, os fatores que a limitam variam, e por isso, um algoritmo otimizado deste tipo de carga deveria prever uma variação nos valores do *on* e *off time* ao longo do processo.

Um sistema automático que ajustasse continuamente os parâmetros do pulso seguinte (amplitude, duração do *on time* e *off time*), baseado no comportamento do potencial no pulso anterior, seria o melhor método para obter a maior eficiência de carga no menor tempo possível. Gerando desta forma um algoritmo de carga otimizado. Mas para que se possa determinar como um sistema automático deva

interpretar os dados de um pulso para dimensionar o pulso seguinte, é necessário continuar os estudos iniciados neste trabalho para que se conheça muito bem o mecanismo de carga (de ambas as placas) ao longo da mesma.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi estudada carga pulsada em eletrodos planos de chumbo e eletrodos porosos de baterias chumbo ácido, ambos em ácido sulfúrico.

Inicialmente, foi estudada a difusão do íon chumbo (II) em solução aquosa, por meio de *steps* galvanostáticos catódicos. Foi mostrado que este estudo não poderia ser feito em solução de ácido sulfúrico, pois imediatamente após a imersão do eletrodo no ácido, forma-se uma camada de sulfato de chumbo sobre a superfície do eletrodo. Para dar continuidade ao trabalho a solução foi trocada por uma de nitrato de chumbo (devido a sua solubilidade) e nitrato de sódio (como eletrólito suporte). Foram analisadas as curvas de potencial contra tempo para a redução galvanostática do chumbo (II) sobre um eletrodo plano de chumbo, na solução descrita acima, para diferentes valores de pH da solução. Foi determinado que para que se possa visualizar a redução do chumbo (II) é necessário que a solução seja acidificada, porém com pH maior que 0. Isso porque valores alcalinos de pH (nem que sejam levemente alcalinos), permitem a formação de PbO na superfície do eletrodo, o que mascara o resultado da redução do Pb^{2+} . O pH não pode ser igual ou menor que zero pois, como visto, o sobrepotencial para a evolução do H_2 diminui muito e esta reação também atrapalha a interpretação dos resultados da redução do chumbo (II).

Em seguida foi estudada a redução de um filme de sulfato de chumbo sobre chumbo em ácido sulfúrico. Esta redução foi feita tanto com corrente constante quanto com corrente pulsada. Foi mostrado através de curvas de potencial contra tempo que o filme de sulfato de chumbo se modifica se submetido a diversos ciclos de carga e descarga. Após ciclos de carga e descarga foi identificada uma reação que ocorre antes da de redução do filme de sulfato e em um potencial mais anódico que a daquela reação, fato não verificado na primeira redução do filme formado. Para a explicação deste fenômeno foi utilizado um modelo para a zona de reação de redução do sulfato de chumbo descrito em [17] e também no item 2.3. Este modelo considera o filme de sulfato de chumbo como composto de duas partes, uma contínua, não disrupta, que recobre a superfície do eletrodo de chumbo e uma outra, composta de cristais fragmentados de sulfato de chumbo que se encontram sobre a camada contínua, chamada de filme disrupto. Foi sugerido que o primeiro patamar encontrado nas curvas de potencial contra tempo para a redução de filmes de

sulfato de chumbo submetidos a vários ciclos, se deve a redução de íons chumbo (II) dissolvidos, presentes entre os cristais do filme disrupto e que difundem pela solução, e através do filme contínuo não disrupto, até a superfície do chumbo. Essa sugestão foi feita baseada no potencial no qual a reação aparece no transiente galvanostático e também no comportamento do potencial deste primeiro patamar quando a redução foi realizada com corrente pulsada. Nos experimentos com carga pulsada, na região do primeiro patamar, o potencial durante os *off times* se comportou como se, além de uma resistência ôhmica, existisse também uma resistência que pudesse ser atribuída a processos difusionais. Isso não ocorre na região do segundo patamar. Soma-se a isso o fato de que, na região do primeiro patamar, durante as medidas com carga pulsada, o potencial máximo atingido durante o *off time* dos pulsos cai continuamente (Fig 34). Como esse valor de potencial (circuito aberto) é dado pelo equilíbrio Pb^{2+}/Pb , conclui-se que a concentração de Pb^{2+} entre os cristais do filme disrupto diminui com o tempo, o que também está de acordo com o modelo utilizado.

O segundo patamar encontrado nas curvas de redução do filme de sulfato foi atribuído ao filme contínuo não disrupto de sulfato de chumbo. Isso também baseado no seu valor de potencial e no seu comportamento frente à carga pulsada.

A seguir foi estudada a influência da variação do *off time* na eficiência da carga pulsada de placas negativas porosas retiradas de baterias comerciais de chumbo ácido. Neste item inicialmente foi estudado o comportamento do potencial das placas ao longo da carga pulsada. Foi encontrado que a maior influência durante a carga é o aumento na concentração de ácido sulfúrico nos poros e isso foi sugerido com base no comportamento do potencial no fim do *on time* e também do *off time*. Como o potencial no fim do *on time* já está dentro da região de evolução de hidrogênio, o seu valor é proporcional à reação H^+/H_2 , logo, como verificou-se que o potencial do *on time* ficou gradativamente menos catódico ao longo da carga, concluiu-se que a concentração do ácido aumentou (diminuindo o sobrepotencial da reação H^+/H_2).

No caso do potencial durante o *off time*, este deve ser proporcional ao equilíbrio Pb^{2+}/Pb . E como esse valor de potencial se tornou mais catódico durante a carga, conclui-se que a concentração de Pb^{2+} diminui, devido à diminuição na solubilidade do $PbSO_4$ com o aumento da concentração de ácido sulfúrico.

Foi mostrado que esses fenômenos citados acima (potencial de *on time* mais

anódico e potencial de *off time* mais catódico) não têm início no mesmo instante. Aparentemente, a variação no potencial de *on time* se inicia antes. Isso permitiu concluir que, enquanto não for observada variação no potencial medido no momento final do *off time*, seu valor é considerado suficiente para normalizar a concentração de ácido no interior dos poros.

Concluiu-se também que durante a carga o valor de *off time* deve ser ajustado para otimizar a relação entre a eficiência e a duração do processo.

Foi mostrado que a eficiência da carga pulsada, aumenta com o aumento no valor do *off time* (para um dado valor de *on time* e de corrente), podendo chegar a mais de 95%.

Verificou-se também durante os experimentos que as placas negativas tiveram uma vida útil muito pequena frente a ciclos de carga pulsada.

O mesmo estudo descrito acima para placas negativas porosas foi feito para placas positivas. Neste caso, foram encontrados diferentes comportamentos ao longo da curva de potencial contra SOC. No caso de placas positivas, o potencial inicialmente apresenta um máximo, seguido por um mínimo suave e logo um aumento gradativo. Este comportamento foi atribuído a oxidação de uma camada resistiva de PbO (camada de corrosão) entre o material ativo e a grade. Porém, são necessários mais estudos para que se possa interpretar satisfatoriamente o início da carga. O restante da curva foi interpretado de forma semelhante à feita para a placa negativa, com base no aumento da concentração de ácido sulfúrico no interior dos poros e na sua influência na solubilidade do sulfato de chumbo. A diferença com a placa negativa é que naquele caso, o potencial de fim de *on time* era controlado por uma reação e o potencial de fim de *off time* era controlado por outra, enquanto que no caso da placa positiva, tanto no fim do *on time* quanto do *off time*, o potencial do sistema era controlado pela reação de oxidação do chumbo (II).

Comparando as Figs. 42, 43a e 43b foi mostrado que quanto mais alto o potencial durante a carga menor a eficiência da mesma.

Por fim foi mostrado que a eficiência da carga pulsada em placas positivas porosas pode chegar a mais de 97% em uma carga de, aproximadamente, duas horas e meia. O que é um valor superior ao encontrado para as placas negativas.

6 TRABALHOS FUTUROS

A proposta do presente trabalho foi iniciar um estudo a respeito da carga pulsada em baterias chumbo ácido. Logo é necessário que se façam algumas sugestões para pesquisas futuras, a fim de se aprofundar no tema. Durante o desenvolvimento desta dissertação foi verificada a necessidade de se estudar, em curto prazo, os seguintes pontos.

Verificar se o primeiro patamar salientado na Fig.31 (item 4.2) não pode ser a redução de uma outra fase que se forma entre o filme de sulfato de chumbo e o eletrodo de chumbo. E também estudar com mais profundidade como ocorre efetivamente a formação e a dirupção do filme de sulfato de chumbo sobre o eletrodo plano de chumbo.

Estudar a influência dos outros parâmetros da carga pulsada na eficiência da recarga.

Inserir um *step* de descarga no final do *off time*, na carga pulsada de eletrodos porosos.

Fazer uma análise mais extensa da curva de potencial contra tempo de carga para a carga pulsada de placas porosas positivas. Tentar identificar as possíveis etapas determinantes, levando em consideração os mecanismos de carga existentes na literatura.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] A life without lead acid batteries. (2003) **Batteries day to day** [On line]. Available: <http://www.batterycouncil.org/without.html> [acessado em 20 out. 2004].
- [2] MacLEAN, Heather L.; Lave, Lester B., Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies. **Progress in Energy and Combustion Science** 29 (2003) p. 1-69.
- [3] WALD, Matthew L. Questions about hydrogen economy. **Scientific American**, Maio. (2004).
- [4] EVANS, S.; EVANS, J. A cost comparison of fuel-cell and battery electric vehicles **Journal of Power Sources** 130 (2004) p. 208-214.
- [5] KORDESCH K. V., Charging method for batteries, using the resistance-free voltage as endpoint indication. **Journal of Electrochemical Society** vol. 119, no.8, (1972) p. 1053.
- [6] SVOBODA, Vojtech. **The Influence of Fast Charging on the Performance of VRLA Batteries**. Brno 2002. 166p. Ph.D. Thesis. Brno University of Technology, Czech Republic.
- [7] VALERIOTE, Eugene M.; JOCHIM, Daniel M. Very fast charge of low-resistance lead acid batteries. **Journal of Power Sources** 40 (1992) p. 93-104
- [8] CHANG, T. G; VALERIOTE, E. M; JOCHIM, D. M. Effects os fast charging on hybrid lead acid batteries temperature. **Journal of Power Sources** 48 (1994) p. 163-175.
- [9] BARD, Allen J; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods**, New York : John Wiley & Sons, 1980. 718p.
- [10] ARCHDALE, G.; HARRISON, J. A. The electrochemical dissolution of Pb to form PbSO₄ by a solution precipitation mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 34 (1972) P. 21.
- [11] A. N. FLEMING, A. N; HARRISON, J. A. The electrochemical oxidation of Pb to form PbSO₄. **Electrochimica Acta** 21 (1976) p. 905-912.

-
- [12] EKDUNGE, P.; RYBALKA, K.V.; SIMONSSON, D. Recharge kinetics and structural changes in the porous lead electrode in H_2SO_4 solution. **Electrochimica. Acta** 32 (1987) p. 659-667.
- [13] BERNARDI, D. M.; YING, R. Y.; WATOS, P. Study of charge kinetics in valve-regulated lead-acid cells. **Journal of The Electrochemical Society**. vol.151, no. 1, (2004) p. 85-100.
- [14] VILCHE, J. R; VARELA, F. E. Reaction model development for the Pb/PbSO_4 system. **Journal of Power Sources**. 64 (94) p. 39-45.
- [15] KANAMURA, K; TAKEHARA, Z. I. Microscopic reaction site model for cathodic reduction of lead sulfate to lead. **Journal of The Electrochemical Society** vol. 139, no. 2, (1992) p. 345-351.
- [16] LEDY, J; ZOSKI, C. G. Chronopotentiometry in thin-layer cells: a new look at transition-time derivations including multicomponent systems. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 543 (2003) p. 13-22.
- [17] PRATTA, P. M. P; D'ALKAINE C. V. Ruptura de Filmes Anódicos quando da eliminação do campo elétrico através dos mesmos. O sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. In: SIBEE, XIV., 2004, Teresópolis. **Ruptura de Filmes Anódicos quando da eliminação do campo elétrico através dos mesmos. O sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$** . Poster.
- [18] D'ALKAINE, C. V; IMPINNISI; P. R; ROCHA, J. R. Pasted positive plate of lead acid-battery: General analysis of discharge process. **Journal of Power Sources** 116 (2003) p. 203-210.
- [19] JUERGENS, T; NELSON, R. F. A new high-rate, fast charge lead/acid battery. **Journal of Power Sources** 53 (95) p. 201-205.
- [20] JUERGENS, T. Method for manufacture of electrochemical cell US Patent No. 5 045 086 (Sept. 3, 1991).
- [21] JUERGENS, T. Ultra-thin plate electrochemical cell US Patent No. 5 047 300 (Sept. 10, 1991).
- [22] JUERGENS, T. Battery end connector US Patent No. 5 198 313 (Mar 30, 1993)

-
- [23] LAM, L. T; NEWNHAM, R. H; OZGUN, H; FLEMING, F. A. Advanced design of valve-regulated lead-acid battery for hybrid electric vehicles. **Journal of Power Sources** 88 (2000) p. 92-97.
- [24] YAMAGUCHI, Y, et al. Study of charge acceptance for the lead acid battery through in situ EC-AFM observation – influence of the open-circuit standing time on the negative electrode. **Journal of Power Sources** 102 (2001) p. 155-161.
- [25] GROISS, R; DOERING, H; GARCHE, J. (1997) **Literature >> pulse charging** (On line) Pulse charging of batteries - controlled deposition of metal? Available in <http://www.basytec.de/uect/uect97.html> [Acessado em 26 out 2004].
- [26] LAM, L. T; et al. Pulsed current charging of lead/acid batteries – a possible means for overcoming premature capacity loss? **Journal of Power Sources** 53 (1995) p. 215-228.
- [27] GUO, Y; et al. Rate-determining step investigation of oxidation processes at the positive plate during pulse of valve-regulated lead-acid batteries. **Journal of The Electrochemical Society**. vol. 146, no.11 (1999) p. 3949-3957.
- [28] PETKOVA, G; PAVLOV, D. Influence charge mode on the capacity and cycle life of lead-acid battery negative plates. **Journal of Power Sources** 113 (2003) p. 355-362
- [29] DANIEL, V; PLICHON, V. Study of Pb(II) in various H₂O-H₂SO₄ mixtures by differential pulse polarography: solubility of lead sulphate, diffusion coefficient of Pb(II) and half-wave potential of Pb(Hg)/Pb(II). **Elettrochimica Acta**. 27 (1982) p. 771-774 apud **Journal of Power Sources** 113 (2003) p. 355-362
- [30] DIMITROV, M; PAVLOV; D. Influence of grid alloy and fast charge on battery cycle life and structure of the positive active mass of lead acid batteries. **Journal of Power Sources** 93 (2001) p. 234-257.
- [31] PAVLOV, D; et al. Influence of fast charge on the life cycle of positive lead–acid battery plates. **Journal of Power Sources** 87 (2000) p. 39-56.
- [32] PAVLOV, D; et al. Processes at the micro-level in the oxidation of PbSO₄ to PbO₂ during charging of lead/acid battery positive plates. **Journal of Power Sources** 30 (1990) p. 77-97.
- [33] PAVLOV, D. The lead-acid battery lead dioxide active mass: a gel crystal system

-
- with proton and electron conductivity. **Journal of The Electrochemical Society**. Vol.139, no. 11, (1992) p. 3075-3080.
- [34] CALASANZIO, D; MAJA, M; SPINELLI, P. Fast charge of lead/acid batteries. **Journal of Power Sources** 46 (1993) p. 375-381.
- [35] MAJA, M; MORELLO, M; SPINELLI, P. A model for simulating fast charge of lead/acid batteries. **Journal of Power Sources** 40 (1992) p. 81-91.
- [36] SRINIVASSAN, V. WANG, G. Q; WANG, C. Y. Mathematical Modelling of Current-Interrupt and Pulse Operation of Valve-Regulated Lead Acid Cells **Journal of The Electrochemical Society** (2003) vol. 150, no. 3, p. A316 A25.
- [37] NELSON, R. F.; et al. Search for an optimised cyclic charging algorithm for valve-regulated lead–acid batteries. **Journal of Power Sources** 88 (2000) p. 44-52
- [38] KIM, S. C; WONG, W. H. Fast-charging of a lead–acid cell: effect of rest period and depolarisation pulse. **Journal of Power Sources** 89 (2000) p. 93-101.
- [39] PODRAZHANSKY **Method and apparatus for charging, thawing, and formatting a battery** Us patent 5 307 000 (Apr. 94)
- [40] POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, Houston, National Association of Corrosion Engineers, USA, 1974, 644p.
- [41] BAGOTZKY, Vladimir S. **Fundamentals of Electrochemistry**. Translated from Russian by Klaus Muller. New York, Plenum. 1993. 589p.
- [42] BODE, H. **Lead Acid Batteries**. Translated from German by Brodd and Kordesch, New York, John Wiley & Sons. 1977. 388p.
- [43] GUO, Y; WU, M; HUA, S. Hua. A study of the passivation mechanism of negative plates in lead/acid batteries. **Journal of Power Sources** 64 (1997) 65-69